MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - Chicago
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

BAND XXXIX, DRITTES HEFT
MIT 18 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 14. JUNI 1952

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of "Mikrochemie", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queens University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXIX. Band 3. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Schöniger, W. Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl 229

Kirsten, W. and **I. Alperowicz.** Micro- and Semi-micro-determination of Halogens 234

Kirsten, W. Dumas Determination of Nitrogen 245

Ballczo, H. und **G. Mondl.** Halogene in Mineralwässern 247

Goldbach, H. J. und **R. Opfer-Schaum.** Bemerkungen zu der Arbeit von W. Paulus: „Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis" 263

Paulus, W. Zum qualitativen Barbituratnachweis in der forensischen Praxis 266

Grunbaum, B. W. and **P. L. Kirk.** Determination of Iodine Number of Microgram Quantities of Fat 268

Franzen, Fr., W. Hegemann und **W. Disse.** Beiträge zur Methylimidbestimmung (Die Waschflüssigkeit als Minus- und Plusfehlerquelle der Mikro-Methylimid- [und Methoxyl-] Bestimmung) 277

Kainz, G. und **A. Resch.** Mikrovolumetrische Halogenbestimmung in organischem Material nach Peroxydaufschluß 292

Gorbach, G. und **K. Rohner.** Eine Mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern 299

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl.

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Februar 1952.)

Die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffes nach *Dumas-Pregl* kann im wesentlichen, soweit es das Prinzip der Methodik betrifft, schon seit den grundlegenden Versuchen von *Pregl* in ihrer Entwicklung als abgeschlossen bezeichnet werden. Die Neuerungen, die in der Literatur bekannt wurden, sind hauptsächlich apparative Verbesserungen, die zu einem Teil größere Sicherheit gegenüber Fehlerquellen, zum anderen Teil eine schnellere Ausführung der Bestimmung bezwecken. Erwähnenswerte prinzipielle Änderungen wurden lediglich von *Unterzaucher*[1], *Kirsten*[2] und *Wurzschmitt*[3] mitgeteilt.

Von den Verbesserungen, die eine raschere Ausführung der Analysen zulassen, ist besonders die Anordnung nach *Zimmermann*[4] hervorzuheben. Das Einhalten einer konstanten Blasenzahl im Mikroazotometer nach *Pregl*, das dem Anfänger Schwierigkeiten bereitet, ist hierbei nicht mehr nötig. Unter Verwendung eines elektrisch geheizten Langbrenners und eines mechanisch betriebenen, beweglichen Brenners können innerhalb 8 Stunden bis zu 18 Analysen ausgeführt werden. Die vor kurzer Zeit von *Shelberg*[5] beschriebene Ausführungsform der Mikrostickstoffbestimmung ermöglicht nach den Angaben des Verfassers eine noch raschere Durchführung der Analyse. Nach Eliminierung einiger Fehlerquellen und besserer Anordnung des Apparates kann man mit der im folgenden beschriebenen Apparatur bei achtstündiger Arbeitszeit bis zu 32 Bestimmungen ausführen.

Beschreibung der Apparatur.

Die in der Abb. 1 dargestellte Apparatur besteht außer dem Kohlendioxydentwickler im wesentlichen aus zwei Verbrennungsröhren, dem Azotometer und einem verbindenden Hahnsystem. Der Kohlendioxydentwickler — für Serienanalysen wird man am besten ein Dewar-Gefäß mit Trockeneis verwenden — ist mit zwei Dreiweghähnen versehen (DH_1, DH_2). Das Verbrennungsrohr V_1 ist 265 mm lang und trägt einen Normalschliff. Es wird nach Einbringen eines 4 bis 5 mm dicken Asbestpfropfens mit einer 80 mm langen Schicht drahtförmigen Kupferoxyds beschickt und diese mit Asbest festgehalten. Für eine rasche Analysen-

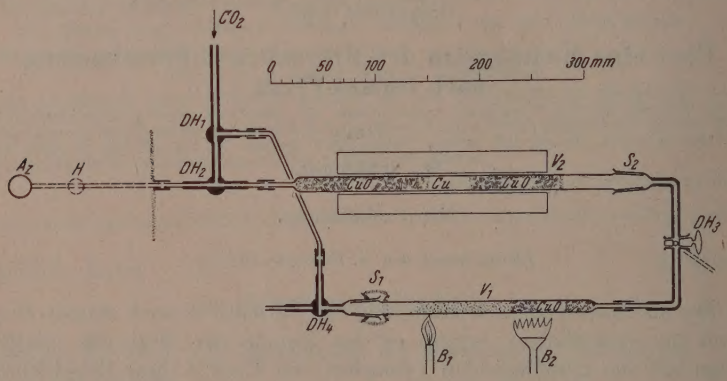

Abb. 1.

folge ist es nötig, mindestens zwei Verbrennungsrohre dieser Länge zu verwenden. Das Verbrennungsrohr V_2 ist 360 mm lang und ebenfalls mit einem Schliff versehen. Die Füllung besteht, vom Schnabel an beschrieben, aus einem Asbestpropf (4 bis 5 mm), einer Kupferoxydschicht (120 mm), einer Kupferschicht (40 mm) und einer zweiten Kupferoxydschicht (80 mm). Die einzelnen Schichten werden in der üblichen Weise mit Asbest festgehalten. Die Dreiweghähne DH_3 und DH_4 ermöglichen in Verbindung mit den beiden Hähnen des Kohlendioxydentwicklers entweder die Ausspülung des Apparates im Gegenstrom oder das Übertreiben des bei der Verbrennung entstandenen Stickstoffes in das Azotometer (Az), das über ein Zwischenstück mit dem Hahn H mit der Apparatur verbunden ist.

Das Verbrennungsrohr V_2 wird mit einem elektrischen Langbrenner geheizt. Es wird in diesen so eingelegt, daß am Schnabelende noch 40 mm Kupferoxyd aus dem Ofen herausragen. Der Schliff S_2 wird mit *Krönig*schem Glaskitt, der Schliff S_1 mit Silicone oder einem anderen hochschmelzenden Schmiermittel gedichtet und mit Federn zusammen-

gehalten. Das Verbrennungsrohr V_1, das man nach jeder Bestimmung auswechselt, wird in der weiter unten beschriebenen Weise mit zwei Gasbrennern (in der Abbildung schematisch eingezeichnet) erhitzt.

Ausführung der Bestimmung.

Es ist empfehlenswert, vor Beginn einer Analysenserie die gewünschte Anzahl von Einwaagen in Mischröhrchen — kleine Reagensgläser (Durchmesser 10 mm und Länge 70 mm) werden mit Erfolg verwendet — vorzubereiten, da während der Ausführung der Bestimmung keine Zeit bleibt, Einwaagen zu machen.

Der elektrische Langbrenner wird angeheizt und die Dreiweghähne DH_1, DH_2 und DH_3 so gestellt, daß das Kohlendioxyd durch das Verbrennungsrohr V_2 strömt und bei DH_3 nach unten entweicht. Zur besseren Kontrolle des Gasstromes leitet man das Kohlendioxyd bei DH_3 in ein Kölbchen mit Wasser. Unterdessen wird das Verbrennungsrohr V_1 in der üblichen Weise mit der Substanz beschickt. Nachdem man zunächst mittels eines Einfülltrichters eine 20 mm lange Schicht gepulvertes Kupferoxyd eingefüllt hat, führt man die Substanz aus dem Mischröhrchen durch viermaliges Spülen mit kleinen Mengen von feinem Kupferoxyd quantitativ in das Verbrennungsrohr über und gibt darauf noch eine 20 mm lange Schicht von Kupferoxyd. Dann wird ein mit zwei Häkchen versehener Blechring vom Schnabel her über das Rohr geschoben, der Schliff S_1 mit Silicone gefettet und das Rohr in die Apparatur eingesetzt. Man stellt die Hähne DH_1, DH_4 und DH_3 so um, daß Kohlendioxyd durch das Verbrennungsrohr V_1 strömt, während das Rohr V_2 abgeschlossen ist. Nach 4 Minuten ist alle Luft aus V_1 ausgespült. Jetzt wird über die Dreiweghähne DH_3 und DH_2 die Verbindung zum Azotometer hergestellt. Man überzeugt sich an dem Auftreten von „Mikroblasen", daß in der Apparatur keine Luft vorhanden ist, und schließt dann durch Schrägstellen des Hahnes DH_4 die Apparatur gegen den Kohlendioxydentwickler ab. Die Verbindung zum Azotometer bleibt offen. Nun stellt man einen mit rauschender Flamme brennenden Bunsenbrenner (B_1) unter das eine Ende der Füllung des Rohres V_1 und einen zweiten, mit einem Schmetterlingsaufsatz versehenen Brenner (B_2) so unter das Verbrennungsrohr, daß das drahtförmige Kupferoxyd erhitzt wird. Der Brenner B_2 wird innerhalb 5 Minuten gegen den Brenner B_1 hin bewegt. Infolge der Schliffverbindung S_1 kann man während der Verbrennung das Rohr drehen und somit die ganze Füllung gleichmäßig auf Rotglut erhitzen. Dies ist bei schwer verbrennlichen Substanzen[6] von Vorteil. Nach 5 Minuten stellt man über DH_4 die Verbindung zum Kohlendioxydentwickler wieder her, löscht die beiden Brenner und treibt den Stickstoff in beliebig rascher Blasenfolge in das Azotometer über. Nach insgesamt 5 Minuten Ausspülzeit sind wieder Mikroblasen im

Azotometer zu beobachten. Man schließt den Hahn H, stellt die Dreiweghähne DH_1, DH_2 und DH_3 so, daß das Kohlendioxyd im Gegenstrom das Rohr V_2 passiert, entfernt das Rohr V_1 und setzt ein zweites, während des Überspülens des Stickstoffes gefülltes Rohr V_1 in die Apparatur ein. Da das Azotometer durch den elektrischen Langbrenner nicht miterwärmt wird, kann nach 5 Minuten — Ausspülzeit für das frisch eingesetzte Rohr V_1! — das Stickstoffvolumen abgelesen und die nächste Bestimmung, wie oben beschrieben, ausgeführt werden.

Zeittabelle:

	Einwaage 1:	Einwaage 2:
4 Minuten	Ausspülen des Rohres V_1	
1 Minute	Kontrolle auf Mikroblasen	
5 Minuten	Verbrennung	
5 Minuten	Ausspülen des Stickstoffes ins Azotometer	Füllen des zweiten Rohres V_1
4 Minuten	Ablesen des Azotometers	Ausspülen des Rohres V_1
	usw.	usw.

Einige in der Tabelle 1 angeführte Beleganalysen sollen die Zuverlässigkeit der Methodik zeigen.

Tabelle 1.

mg	°C	mm Hg	ml N_2	% N ber.	% N gef.
		Pikrinsäure			
2,553	23	740	0,420	18,34	18,47
5,193	23	740	0,843		18,23
		Acetanilid			
3,723	24	731	0,355	10,36	10,53
3,328	24	732	0,312		10,38
		2-(p-Chlorphenyl)-indol*			
4,029	24	732	0,223	6,15	6,13
4,877	24	732	0,272		6,17
Tris-(dinitrophenylhydrazon) des 6-Ketoheptyl-(3′-ketocyclohexyl)-methylketons**					
3,517	24	740	0,662	21,21	21,06
4,788	24	740	0,912		21,30
		Azobenzol			
3,147	22	744	0,429	15,38	15,44
2,987	22	744	0,405		15,36
		Thioharnstoff			
3,073	22	744	1,000	36,81	36,86
3,205	22	744	1,040		36,76

(Fortsetzung der Tabelle.)

mg	° C	mm Hg	ml N_2	% N ber.	% N gef.
		p-Nitrophenylhydrazin***			
3,328	24	750	0,803	27,44	27,37
4,418	25	749	1,071		27,37
		Al-7-TOC I***			
5,305	25	749	0,618	13,38	13,15
3,030	24	749	0,350		13,08
		B_2-25-TOC I***			
3,979	23	746	0,385	10,96	10,97
4,769	24	746	0,483		11,00

Für die mir überlassenen Substanzen danke ich an dieser Stelle den Herren *E. Blades**, *R. W. Kluiber*** und Dr. *T. E. O'Connor****, Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA.

Zusammenfassung.

Es wird eine Modifikation der Mikrobestimmung des Stickstoffes nach *Dumas-Pregl* beschrieben, deren Anwendung bei gleicher Genauigkeit in einer Stunde bis zu vier Analysen ermöglicht. Dies wird durch Vorverbrennung der mit gepulvertem Kupferoxyd vermischten Substanz in einem eigenen Verbrennungsrohr erreicht, das mit der Apparatur durch Schliff verbunden und austauschbar ist.

Summary.

A modification of the *Dumas-Pregl* nitrogen micro determination is described. As many as four analyses can be made in an hour and with the same accuracy as before. This is accomplished by a pre-combustion of the sample mixed with powdered copper oxide in a separate exchangeable combustion tube, which is connected with the apparatus by a ground glass joint.

Résumé.

On décrit une modification du microdosage de l'azote d'après *Dumas-Pregl*, dont l'emploi permet de faire avec la même précision jusqu'à 4 analyses par heure. Ceci est réalisable par préchauffage dans un tube de combustion séparé, de la substance mélangée d'oxyde de cuivre pulvérisé; ce tube est relié à l'appareil par un rodage et il est interchangeable.

Literatur.

[1] *J. Unterzaucher*, Chemie-Ing. Techn. **22**, 128 (1950).
[2] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **22**, 358 (1950).
[3] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 614 (1951).
[4] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
[5] *E. F. Shelberg*, Analyt. Chemistry **23**, 1492 (1951).
[6] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1949. S. 104.

Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

Micro- and Semi-micro-determination of Halogens.

By

Wolfgang Kirsten and **Izeael Alperowicz.**

With 1 figure.

(Received February 25, 1952.)

In the determination of halogens by dry combustion, low results were frequently obtained using certain techniques. Studies of results reported in the literature also often showed low halogen results, especially for iodine, and it seems unlikely that this can always be explained by the presence of impurities in the compounds analysed.

In order to be certain that the errors were not caused by incomplete combustion a high excess of oxygen was used, and the combustion was carried out at a high temperature. This did not improve the results and it was therefore supposed that the errors were caused by incomplete absorption of the combustion-gases. Different absorption-vessels were tried and the best results were obtained with the modification of the *Grote-Krekeler* apparatus[1] described by *Schöberl*[2]. This vessel required, however, large amounts of absorption and washing solutions, which was troublesome when small amounts of halogen had to be determined. When less than 10–15 ml of absorbent were used low results frequently occurred also with this absorption apparatus. *Ingram*[3] reports similar losses of halogen. In contrast to *Ingram* the authors could not obtain better results by the use of strong alkali in the absorber, neither did the use of strong reducing-agents improve the results. It was, therefore assumed that during the combustion some compound (halogen oxide) was formed which did not react quickly enough with the absorbent and was therefore lost. If this was so it could be expected that the reactions between the combustion-gases and the absorbent would take place more readily if the latter was kept at a high temperature. This was found to be the case. Complete absorption was obtained with all compounds when the absorbent was kept at boiling temperature. It seems that the thorough intermixing of

the combustion-gases with the hot water-vapour is the most important factor, as the absorption was always complete at boiling temperature, whereas low results were sometimes obtained when the temperature of the absorbent was c. 60–70° C. The efficiency of the high-temperature absorption made it possible to simplify the absorber, to use smaller amounts of absorbent, which simplifies the titration, and to use a higher rate of oxygen-flow making the combustion less troublesome. The layout of the apparatus is shown in Fig. 1.

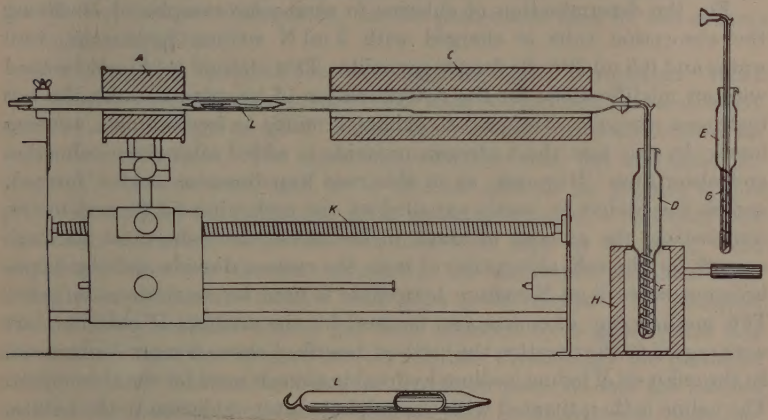

Fig. 1. Halogen Determination Apparatus.

A = split-type burning furnace
C = combustion furnace
D = semimicro absorption tube
E = micro absorption tube
F, *G* = glass worms
H = oven for absorption tubes
K = moving spindle
L = capsule for semimicro combustions

In the automatic combustion of semi-micro-samples difficulties were sometimes encountered. Some kinds of compounds moved to the proximal part of the combustion furnace and were there volatilized at once, thereby causing a deficiency of oxygen and incomplete combustion. Other compounds did not distil, but burst into flames in the boat, thus also causing too-rapid burning and incomplete combustion. These difficulties were overcome by the use of the capsule shown in Fig. 1. Non-distilling samples cannot catch fire because the amount of oxygen diffusing into the capsule is too small. Distilling samples form a drop which moves slowly towards the combustion furnace. Part of the drop diffuses out through the opening in the capsule and part of it passes into the top of the capsule where it is slowly volatilized when the furnace reaches this point. Samples of 20 mg are burnt using a combustion and sweeping time of 12 min.

When ash-containing compounds are analysed part of the halogen is often retained in the residue. The attempt was therefore made to expel

the halogen from the sample by covering it with a large amount of vanadium pentoxide. The combustion tube should, however, be cleaned with hot sulphuric acid after one or two such analyses, as low results are otherwise obtained. Results are given in Table 5. The ball-and-socket ground joint between the combustion tube and the absorption tube is lubricated with silicone grease. Care should be taken that no large amounts of grease spread into the hollow parts of the joints as the grease might retain some halogen.

For the determination of chlorine in semi-microsamples of 10–20 mg the absorption tube is charged with 2 ml N sodium hydroxide, 4 ml water and 0.5 ml 30% hydrogen peroxide. This method could not be used without modifications for the determination of bromine because the hot hydrogen peroxide was found to oxidize bromide to free bromine, causing losses. In this case the hydrogen peroxide is added after the combustion and absorption. However, as in this case hypobromous acid is formed, and as this would be partly expelled by the carbonic acid formed in the combustion, the amount of alkali in the absorption-tube must be large enough for the safe absorption of both the carbon dioxide and the hypobromous acid. 5 ml N sodium hydroxide is used for semi-micro-samples. This method can, of course also be used for the analysis of chlorine, but with regard to the titration the method described above is more convenient. In the analysis of iodine, sodium hydroxide alone is used for the absorption. The iodine is then titrated with thiosulphate after oxidation to the iodate.

For the titration of chlorine and bromine the mercurimetric procedure described by *Kirsten*[4, 5, 6] was used. The results were good but the method has the disadvantage that a new solution of the titrant must be prepared every day. It was found that even this freshly-prepared solution is not stable for a whole day when the mercuric nitrate and the alcohol used are not quite pure. The nature of the impurities which sometimes caused deterioration could not be determined. As it was not desirable to tie up an electronic titration apparatus to a routine procedure such as the halogen determination, other methods were sought. The best results were obtained when the halogenide, dissolved in an acid alcoholic solution, was titrated with a neutral alcoholic solution of silver nitrate, using small amounts of mercuric halogenide and diphenyl carbazide as indicators. The first excess of silver over the halogenide liberates mercuric ions which give a violet colour with the diphenyl carbazide. The mercury is thus no longer used as a titrant but as a displacement indicator. In the titration of chloride by means of this procedure the final concentration of alcohol should lie between 85 and 95%. In the bromide-titration the sharpest end-point is obtained in an alcohol-concentration of 55–70%. The solution of silver nitrate in alcohol is stable for a week. It is prepared by diluting a stock aqueous solution of

silver nitrate which can be prepared by direct weighing of pure silver nitrate. The titre of the aqueous solution needs only to be checked now and then as with other silver nitrate solutions.

The fading of the end-point in the mercurimetric titrations reported by *Ingram*[3] was also observed. It seems to be caused by irreversible destruction of the diphenyl-carbazide-mercury compound in strongly-acid solutions, and increases strongly with the acidity of the solution. It is stronger in aqueous than in alcoholic solution and is decreased by the presence of mercuric halogenide. In the procedures used by the authors it is quite negligible.

An interesting detail of the investigations might be reported. When the chlorine-determination method had been worked out for semi-micro-samples and had given good results the method was scaled down for micro-determinations. The apparatus was the same, but a smaller absorption tube was used, and, as it seemed difficult to prepare a thin glass worm round the inlet tube of the absorption vessel, a platinum wire was used. However, all results obtained were high by 0.1–0.7%. The whole apparatus was cleaned thoroughly, but the results remained high, though the semi-micro-method still gave good results. The platinum wire in the absorption vessel was then replaced by a glass spiral and the method immediately gave correct results. Presumably the platinum catalyzed some reaction between the hydrogen peroxide and the alcohol used for the washing of the tube. This reaction produced some compound which reacted with silver ions during the titration and caused high results.

Reagents.

For determination of chlorine and bromine:

1 N sodium hydroxide
30% hydrogen peroxide
1 : 4 perchloric acid; 1 part by volume of 70% perchloric acid diluted with four parts of water.
1 : 20 perchloric acid, 1 part by volume diluted with 20 parts of water
0.1% solution of 2,6-dinitrophenol in absolute alcohol
0.4% solution of mercuric chloride in water
0.5% solution of mercuric bromide in water
1.5% solution of diphenyl carbazide in absolute alcohol
0.01 N solution of silver nitrate in alcohol. Prepared by diluting 10 ml of a 0.1 N aqueous stock solution to 100 ml with absolute alcohol. The stock solution can be prepared by weighing out pure silver nitrate and diluting to volume.

For determination of iodine:

1 N sodium hydroxide
bromine
1 : 3 sulphuric acid, 1 part by volume of conc. sulphuric acid in 3 parts of water

40% solution of sodium acetate (. $3H_2O$) in water
conc. formic acid
potassium iodide. 10 g potassium iodide and 0.1 g sodium hydroxide are dissolved in 100 ml water. Kept in dark bottle
sodium thiosulphate. 0.01 N solution in water distilled from glass. Add 1 ml of chloroform to 5 litres of solution. Kept in dark bottle. For semi-microdeterminations a 0.05 N solution is more convenient.
starch solution. 2 g starch and 10 mg mercuric iodide are boiled in 1 1 litre of water. Kept in dark bottle.

Semi-micro-analyses.

For all analyses on the semi-micro scale of samples between 10 and 20 mg a gas-flow of 50 ml of oxygen/min. is used. The sample is burnt in the capsule and the semi-micro absorption vessel is used. The temperature of the combustion-furnace is 1000° C, that of the burning-furnace 800° C, and that of the heating-oven 150° C. The speed of the spindle is adjusted so that the whole combustion + sweeping time is c. 12 min.

Chlorine. The absorption tube is charged with 2 ml N sodium hydroxide and 4 ml water. The capsule with boat and sample is introduced into the combustion tube and the heating oven is placed over the absorption vessel. 0.5 ml 30% hydrogen peroxide is added to the absorption vessel, the burning furnace is drawn over the combustion tube, and the motor switched on. After the combustion the contents of the absorption tube are poured into a 200 ml *Erlenmeyer* flask. The inlet tube with glass worm and the absorption tube are rinsed with 1 ml 1 : 4 perchloric acid and then with, in all, 60 ml of absolute alcohol. 5 drops of 2,6-dinitrophenol are added and N sodium hydroxide is added drop by drop until a yellow colour is obtained. 1 : 4 perchloric acid is now added slowly drop by drop with shaking until the solution is colourless. 1 ml of mercuric chloride and 0.3 ml of diphenylcarbazide are added and the solution is titrated with silver nitrate to a violet colour.

Bromine. The absorption tube is charged with 5 ml N sodium hydroxide. The heating oven is put on the tube and the combustion is carried out. The oven is removed, 0.5 ml hydrogen peroxide is added and all is poured into a 200 ml *Erlenmeyer* flask. The absorption tube is rinsed with 3 ml of 1 : 4 perchloric acid and then with, in all, 30 ml of absolute alcohol. 3 drops of 2,6-dinitrophenol are added and N sodium hydroxide to a yellow colour, and the solution is slowly treated with 1 : 4 perchloric acid until colourless. 0.5 ml mercuric bromide and 0.15 ml diphenylcarbazide are added and the solution is titrated with silver nitrate to a violet colour. Results obtained by using these procedures are given in Table 1.

Table 1.

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.01 N $AgNO_3$ ml	Halogen		Error %
				Found %	Calcd. %	
1	o-Chlorobenzoic acid	10.703	6.80	22.5	22.7	— 0.2
2	1-Chlorotetradecane	16.530	7.09	15.2	15.2	± 0.0
3	Tetrabromomethyl methane ..	8.025	8.32	82.9	82.4	+ 0.5
4	Toluene sulphochloride	16.777	8.74	18.5	18.6	— 0.1
5	Chloroacetamide	7.844	8.35	37.8	37.9	— 0.1
6	o-Chlorobenzoic acid	10.812	6.89	22.6	22.7	— 0.1
7	1-Chlorotetradecane	15.77	6.71	15.1	15.2	— 0.1
8	Tetrabromomethyl methane ..	6.781	7.02	82.7	82.4	+ 0.3
9	Toluene sulphochloride	17.050	8.86	18.4	18.6	— 0.2
10	Chloroacetamide	6.886	7.41	38.2	37.9	+ 0.3
11	o-Chlorobenzoic acid	9.909	6.39	22.9	22.7	+ 0.2
12	n-Tetradecylchloride-1	17.76	7.60	15.2	15.2	± 0.0
13	Tetrabromomethyl methane ..	7.464	7.75	83.0	82.4	+ 0.6
14	Chloroacetamide	7.596	8.17	38.1	37.9	+ 0.2
15	o-Chlorobenzoic acid	10.335	6.60	22.7	22.7	± 0.0
16	Toluene sulphochloride	16.254	8.33	18.2	18.6	— 0.4
17	1-Chlorotetradecane	19.08	8.26	15.4	15.2	+ 0.2
18	Tetrabromomethyl methane ..	19.633	20.17	82.1	82.4	— 0.3
19	Toluene sulphochloride	19.145	9.89	18.3	18.6	— 0.3
20	Chloroacetamide	15.189	16.21	37.8	37.9	— 0.1
21	o-Chlorobenzoic acid	15.584	9.96	22.7	22.7	± 0.0
22	1-Chlorotetradecane	15.223	6.54	15.2	15.2	± 0.0
23	Tetrabromomethyl methane ..	17.739	18.21	82.0	82.4	— 0.4
24	Toluene sulphochloride	17.980	9.27	18.3	18.6	— 0.3
25	Chloroacetamide	15.569	16.08	36.6	37.9	— 1.3
26	o-Chlorobenzoic acid	18.279	11.63	22.6	22.7	— 0.1
27	1-Chlorotetradecane	17.06	7.34	15.3	15.2	+ 0.1
28	Tetrabromomethyl methane ..	17.155	17.68	82.4	82.4	± 0.0
29	Toluene sulphochloride	17.218	8.91	18.4	18.6	— 0.2
30	Chloroacetamide	18.165	19.41	37.9	37.9	± 0.0

All analyses were carried out in strict succession. The low weights of some samples at the beginning of the table were caused by a misunderstanding on the part of the assistant, who carried out the analyses. It seems that some misfortune must have occurred in analysis 25 because the error is extremely high in this analysis.

Standard deviation, excluding analysis 25 $\sigma = 0.24\%$
Standard deviation, all analyses $\sigma = 0.34\%$.

Iodine. The absorption vessel is charged with 5 ml N sodium hydroxide. The heating oven is put on the tube and the combustion is carried out. The oven is removed and the contents of the absorption vessel are poured into a 200 ml *Erlenmeyer* flask. The inlet tube and absorption vessel are rinsed with, in all, 50 ml water. 10 drops of bromine are added and the

solution is shaken vigorously until all is dissolved. The solution is allowed to stand for 2 minutes. 3 ml of 1 : 3 sulphuric acid is added. The neck of the flask is rinsed with a few ml of water, and, after swirling, the solution is allowed to stand for one minute. 15 drops of formic acid and 10 ml 40% sodium acetate are then added and the solution is shaken until colourless. The neck of the flask is rinsed down with a little water and 2 ml 1 : 3 sulphuric acid and, after swirling, 3 ml pottassium iodide solution are added. The solution is immediately titrated with sodium thiosulphate solution to a faint yellow colour, 3 ml of starch solution is added and the titration is continued until the solution is colourless. Results obtained according to this procedure are given in Table 2.

Table 2.

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.05 N $Na_2S_2O_3$ ml	Iodine		Error %
				Found %	Calcd. %	
1	1,10-Di-iododecane	12.79	7.76	64.2	64.4	— 0.2
2	1,10-Di-iododecane	17.28	6.50	64.3	64.4	— 0.1
3	1-Iodooctadecane	18.14	5.70	33.2	33.3	— 0.1
4	1-Iodohentetracontane	15.88	2.68	17.9	18.1	— 0.2
5	1-Iodooctadecane	19.20	6.04	33.3	33.3	± 0.0
6	1-Iodohentetracontane	13.22	2.24	17.9	18.1	— 0.2
7	1-Iodooctadecane	12.91	4.06	33.3	33.3	± 0.0
8	1-Iododocosane	15.66	No result. Absorption tube dropped.			
9	1-Iodooctadecane	15.63	4.92	33.3	33.3	± 0.0
10	1-Iodooctadecane	14.80	4.66	33.3	33.3	± 0.0
11	1-Iodooctadecane	13.04	4.08	33.1	33.3	— 0.2
12	1-Iododocosane	12.96	3.52	28.8	29.1	— 0.3
13	1,10-Di-iododecane	16.76	10.21	64.4	64.4	± 0.0
14	1,10-Di-iododecane	16.03	9.77	64.5	64.4	+ 0.1
15	1,10-Di-iododecane	16.41	10.00	64.5	64.4	+ 0.1
16	1-Iodohentetracontane	14.96	2.54	18.0	18.1	— 0.1
17	1,10-Di-iododecane	15.36	6.20	64.1	64.4	— 0.3
18	1-Iodooctadecane	14.50	4.60	33.6	33.3	+ 0.3
19	1-Iodooctadecane	19.69	9.31	33.3	33.3	± 0.0

All analyses were carried out in strict succession. Standard deviation $\sigma = 0.16\%$.

Micro-analyses.

For all analyses in the micro-scale of samples between 2 and 5 mg a gas-flow of 25 ml of oxygen/min. is used. The capsule is not necessary. The micro-absorption vessel is used. The temperatures are the same as those used in the semi-micro-analyses.

Chlorine. The absorption tube is charged with 2 ml N sodium hydroxide. The heating oven is put over the tube and the combustion is carried out. The heating oven is removed and 0.2 ml hydrogen peroxide is added to the absorption vessel. The contents of this are poured into a 50 ml *Erlenmeyer* flask. The inlet tube and absorption vessel are rinsed with 1 ml 1 : 4 perchloric acid and then with a total of 20 ml of absolute alcohol. One drop of 2,6-dinitrophenol is added and N sodium hydroxide is added until a yellow colour is obtained and then slowly, drop by drop, 1 : 20 perchloric acid until colourless. 0.3 ml mercuric chloride and 0,1 ml diphenyl carbazide are added and the solution is titrated with silver nitrate to a violet colour.

Bromine. The determination is carried out in the same manner as the chlorine-determination but the absorption vessel is rinsed with only 10 ml of absolute alcohol, 0.15 ml mercuric bromide is added instead of the mercuric chloride, and 0.05 ml diphenyl carbazide instead of 0.1 ml. Results obtained according to these procedures are given in Table 3.

Table 3.

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.01 N $AgNO_3$ ml	Halogen		Error %
				Found %	Calcd. %	
1	Toluene sulphochloride	3.675	1.90	18.3	18.6	— 0.3
2	Chloroacetamide	3.141	3.36	37.9	37.9	+ 0.0
3	Tetrabromomethyl methane ..	2.869	2.98	82.9	82.4	+ 0.5
4	o-Chlorobenzoic acid	3.438	2.20	22.6	22.5	+ 0.1
5	1-Chlorotetradecane	4.237	1.84	15.4	15.2	+ 0.2
6	Toluene sulphochloride	3.172	1.65	18.4	18.6	— 0.2
7	Chloroacetamide	2.773	2.96	37.9	37.9	± 0.0
8	Tetrabromomethylmethane ...	2.698	2.77	82.1	82.4	— 0.3
9	Toluene sulphochloride	3.237	1.70	18.6	18.6	± 0.0
10	1-Chlorotetradecane	4.434	1.92	15.3	15.2	+ 0.1

All analyses were carried out in strict succession. Standard deviation $\sigma = 0.23\%$.

Iodine. The absorption vessel is charged with 2 ml N sodium hydroxide. The heating oven is put on the tube and the combustion is carried out. The oven is removed and the contents of the absorption vessel are poured into a 100 ml *Erlenmeyer* flask. The inlet tube and absorption vessel are rinsed with, in all, 15 ml water. Four drops of bromine are added and the solution is shaken vigorously until all is dissolved. The solution is allowed to stand for 2 minutes. 1.5 ml of 1 : 3 sulphuric acid is added and the neck of the flask is rinsed down with

a few ml of water. After swirling, the solution is allowed to stand one minute. Six drops of formic acid are then added and 5 ml 40% sodium acetate. The solution is swirled until colourless. The neck of the flask is rinsed down with a little water, 1 ml 1 : 3 sulphuric acid is added, and after swirling, 2 ml potassium iodide. The solution is immediately titrated with sodium thiosulphate, 1 ml starch solution being added near the end-point. Results obtained with the use of this procedure are given in Table 4.

Table 4.

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.01 N $Na_2S_2O_3$ ml	Iodine		Error %
				Found %	Calcd. %	
1	1-Iodooctadecane	3.420	5.34	33.06	33.3	— 0.2
2	1-Iodooctadecane	4.018	6.31	33.2	33.3	— 0.1
3	1,10-Di-iododecane	2.924	8.83	63.9	64.4	— 0.5
4	1-Iodooctadecane	5.250	8.24	33.2	33.3	— 0.1
5	1,10-Di-iododecane	2.440	7.42	64.3	64.4	— 0.1
6	1-Iodooctadecane	3.998	6.24	33.0	33.3	— 0.3
7	1,10-Di-iododecane	2.517	7.67	64.4	64.4	0.0
8	1-Iodooctadecane	4.340	6.85	33.4	33.3	+ 0.1
9	1,10-Di-iododecane	2.715	8.27	64.4	64.4	0.0
10	1-Iodohentetracontane	4.662	4.00	18.1	18.1	0.0
11	1,10-Di-iododecane	1.552	4.71	64.2	64.4	— 0.2
12	1-Iodohentetracontane	4.523	3.80	17.8	18.1	— 0.3
13	1-Iodohentetracontane	7.844	6.81	18.4	18.1	+ 0.3
14	1-Iodooctadecane	2.361	3.73	33.4	33.3	+ 0.1
15	1-Iodohentetracontane	8.063	6.82	17.9	18.1	— 0.2
16	1,10-Di-iododecane	2.768	8.36	63.9	64.4	— 0.5

All analyses were carried out in strict succession. Standard deviation $\sigma = 0.19$.

Table 5. Analyses of Alkali-containing Compounds.

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.01 N $AgNO_3$ ml	Halogen		Error %
				Found %	Calcd. %	
1	Potassium bromide .	10.05	8.41	66.9	67.2	— 0.3
2	Sodium chloride	9.96	17.02	60.6	60.7	— 0.1
3	Potassium bromide .	8.71	7.20	66.2	67.2	— 1.0*
4	Sodium chloride	9.40	15.91	60.0	60.7	— 0.7*
5	Sodium chloride	8.77	14.82	59.9	60.7	— 0.8*
6	Potassium bromide .	10.23	8.48	66.2	67.2	— 1.0*

(Continuation of the table.)

Nr.	Substance	Weight of sample mg	0.01 N $AgNO_3$ ml	Halogen Found %	Halogen Calcd. %	Error %
		Combustion tube cleaned with hot conc. sulphuric acid				
7	Sodium chloride	9.35	15.97	60.6	60.7	— 0.1*
8	Sodium chloride	9.88	16.86	60.5	60.7	— 0.2
9	Sodium chloride	10.53	17.62	59.4	60.7	— 1.3
		Combustion tube cleaned with hot conc. sulphuric acid				
10	Sodium chloride	8.10	13.79	60.4	60.7	— 0.3
11	Potassium bromide .	8.19	6.82	66.6	67.2	— 0.6
12	Potassium bromide .	7.81	6.37	65.2	67.2	— 2.0
		Combustion tube cleaned with hot conc. sulphuric acid				
13	Potassium iodate ...	9.71	26.8	58.3	59.3	— 1.0*
14	Potassium iodate ...	8.36	23.3	58.9	59.3	— 0.4*
15	Potassium iodate ...	9.12	25.4	58.8	59.3	— 0.5*
16	Potassium iodate ...	8.68	23.9	58.3	59.3	— 1.0
17	Potassium iodate ...	8.53	23.6	58.6	59.3	— 0.7
18	Potassium iodate ...	6.80	18.8	58.5	59.3	— 0.8

In the analyses marked with an * the sample has been mixed with 2–3 times its weight of pure cane sugar.

The results agree reasonably well with the theoretical values in the first analyses after cleaning the combustion tube.

The authors are indebted to *E. Stenhagen* for his interest in the work, for reviewing the paper, and for placing the long-chain compounds at our disposal. Several other compounds were kindly given to us by *S. Widequist*. The figure was drawn by *E. Sepp* and the work was made possible by a grant from the Swedish Technical Research Council.

Summary.

Rapid methods for the micro- and semi-micro-determination of halogens by dry combustion are described. Semi-micro-samples are burnt in a quartz capsule. The halogen is expelled from ash-containing compounds by vanadium pentoxide. The halogens are absorbed in hot alkali. Chlorine and bromine are titrated with alcoholic silver-nitrate, mercuric halogenide-diphenylcarbazide being used as indicator. Iodine is titrated with thiosulphate after oxidation to iodate.

Zusammenfassung.

Schnell-Methoden für die Mikro- und Halbmikrohalogenbestimmung durch trockene Verbrennung werden beschrieben. Halbmikroeinwaagen werden in einem Quarzeinlegeröhrchen verbrannt. Aus aschehaltigen Substanzen werden die Halogene durch Vanadiumpentoxyd ausgetrieben. Die Halogene werden in heißem Alkali absorbiert. Chlor und Brom werden mit alkoholischer Silbernitratlösung titriert, wobei Quecksilberhalogenid-Diphenylcarbazid als Indikator verwendet wird. Jod wird nach Oxydation zu Jodat mit Thiosulfat titriert.

Résumé.

On décrit des méthodes rapides de micro et de semimicrodosage des halogènes par combustion sèche. On calcine les semimicroéchantillons dans une capsule de quartz. L'halogène est expulsé des cendres par le pentoxyde de vanadium. On absorbe les halogènes au moyen d'alcali chaud. Le chlore et le brome sont titrés par une solution alcoolique de nitrate d'argent en utilisant comme indicateur de l'halogènure mercuriquediphénylcarbazide. On titre l'iode au thiosulfate après oxydation en iodate.

Literature Cited.

[1] *W. Grote* and *H. Krekeler*, Z. angew. Chem. **46**, 106 (1933).
[2] *A. Schöberl*, Z. angew. Chem. **50**, 334 (1937).
[3] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).
[4] *W. Kirsten*, Svensk Kem. Tidskr. **57**, 69 (1945).
[5] *W. Kirsten*, ibid. **58**, 235 (1946)
[6] *W. Kirsten*, Mikrochem. **34**, 149 (1949).

Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

Dumas Determination of Nitrogen.

Preliminary Report.

By

W. Kirsten.

With 1 figure.

(Received February 25, 1952.)

One of the factors preventing extreme accuracy in the determination of nitrogen by the *Dumas* method is the necessity of mixing the sample with large amounts of copper oxide, which contains adsorbed nitrogen, causing blanks.

Unterzauchers method[1, 2], the introduction of which considerably widened the range of applicability of the *Dumas* method, avoids this, but introduces other errors[3] which, in many cases, are still more serious than the blank errors.

The present author[4] pointed out that the reaction

$$C + CO_2 = 2\,CO$$

is very useful for the combustion of compounds which are difficult to burn, and used a temperature of 750–800° C for the burning. *Brancone* and *Fulmor*[5] increased the temperature to 900° C and reported considerably better results for such compounds at this temperature, which is probably partly due to the decomposition of copper oxide, liberating oxygen and partly to the reaction named above. The present author tried to use this reaction alone for the burning of the sample, thus avoiding mixing the sample with copper oxide, the main cause of the blanks.

The apparatus is the same as described in earlier publications[4, 6], except for the tube, which is shown in the diagram (Fig. 1). *A* is asbestos holding the hopcalite *B* in place in furnace *C*, which is kept at 100° C. *D* is nickel oxide and *E* metallic nickel. Furnace *F* is kept at 1000° C. *G* is a capsule of stainless steel wire gauze. The sample is weighed in platinum boat *H*, and the capsule *G* is filled with the nickel-oxide and inserted into the

tube while the carbon dioxide is passing through in the opposite direction. Boat *H* is introduced, and, after sweeping is complete, joint *K* is closed, the tube is connected with the nitrometer, the carbon dioxide flow of c. 10 ml/min. is turned on, the furnace *L* (1050° C) is drawn over the combustion tube, and the moving motor is switched on. Hard-burnt compounds are also easily and quickly burnt in this manner. The method is now in use on the semimicro scale. Because of the negligibly low blank, and the absence of all oxygen errors, the accuracy was found

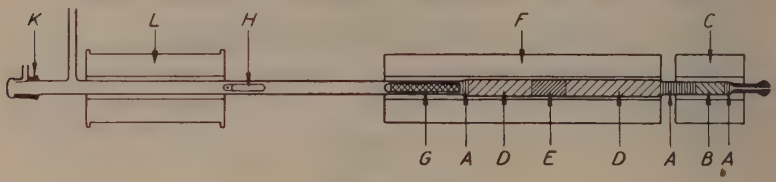

Fig. 1.

to be extremely high, appearing to lie at about 0.05%. The method is now being scaled down to be used for samples between 0.5 and 1 mg. A complete paper will be published after a further investigation.

Summary.

Nitrogen can be determined with high accuracy in samples, including compounds which are difficult to burn, by using high temperature. Mixing with copper oxide is thus avoided.

Zusammenfassung.

Substanzen auch schwerverbrennlicher Art können mit großer Genauigkeit bei hoher Temperatur ohne Mischen mit Kupferoxyd verbrannt werden.

Résumé.

On peut doser l'azote dans des substances qui sont difficiles à brûler avec une grande exactitude en utilisant une température élevée. On évite ainsi le mélange avec l'oxyde de cuivre.

References.

[1] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Techn., **22**, 128 (1950).

[2] *J. Unterzaucher*, Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

[3] *W. Kirsten*, Symposium of Microchemistry, Diamond Jubilee Meeting Am. Chem. Soc. 1951, Analyt. Chemistry, in press.

[4] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947).

[5] *L. M. Brancone* and *W. Fulmor*, Analyt. Chemistry **21**, 1147 (1949).

[6] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **22**, 358 (1950).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Halogene in Mineralwässern.

Anreicherung und Bestimmung von Jodiden, Bromiden und Chloriden.

Von

H. Ballczo und G. Mondl.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Februar 1952.)

Immer wieder ist die Frage nach den Halogeniden, so vor allem nach dem Jodid und Bromid, für den Geologen, Mediziner und in neuester Zeit auch für den Geochemiker und Erdöltechniker von ausschlaggebender Bedeutung. Lediglich die analytischen Schwierigkeiten, besonders die Anreicherung der Halogenionen, treten hindernd der Lösung dieser Frage entgegen. Die Erfassung und Abtrennung der Halogenide von den sie begleitenden Ionen nach den bisherigen Verfahren ist trotz größten Zeitaufwandes meist nicht so vollständig, um die im Verhältnis zu den Chloriden sehr geringen Mengen an Bromiden und Jodiden genau genug ermitteln zu können. Die Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgt in der Regel aus der Differenz des Gesamthalogengehaltes und der Summe des Jod- und Bromgehaltes, so daß mit der Genauigkeit der Erfassung dieser beiden Elemente auch der Chloridwert betroffen wird.

Die Anreicherung und Bestimmung des Jodions.

Wie schon ausführlich beschrieben[1], reicherten wir die Jodide aus Mineralwässern an einer mit Silberbromid beschickten Austauschersäule nach dem Prinzip des „Fällungsaustausches" gemäß der Gleichung:

$$AgBr + J^- = AgJ + Br^- \qquad (1)$$

an. Der Vorteil dieser Methode besteht in ihrer Selektivität und ihrer Empfindlichkeit. Noch 0,001 γ Jod können je Milliliter Mineralwasser erfaßt werden.

Das Silberjodid-Silberbromid-Gemisch wird hernach entweder mit gesättigtem, frisch bereitetem Chlorwasser oder, wie *Kainrath*[2] empfiehlt,

mit Brom behandelt. Dabei wird nur das feste Silberjodid zu Jodat oxydiert.

$$J^- + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = JO_3^- + 6\,H^+ + 6\,Br^-. \qquad (2)$$

Man führt die Oxydation in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit einer acetatgepufferten ($p_H \sim 4{,}3$), wäßrigen Bromlösung durch. Schon nach halbstündigem Stehen in der Kälte ist die Oxydation beendet und der Überschuß an Brom kann zunächst auf dem Wasserbad (bis zur schwachen Gelbfärbung) und schließlich mit einer möglichst kleinen Menge an reinster Ameisensäure entfernt werden. Letztere Methode der Beseitigung des Broms hat wohl den Vorteil des geringeren Zeitaufwandes, muß jedoch bei Verwendung einer Ameisensäure geringerer Reinheit unbedingt mit einem Leertest (Blindwert) ausgeführt werden. Dies erreicht man am zweckmäßigsten durch die noch bei der Bromidbestimmung zu beschreibende Methode der „Kombinationstitration"[8]. Sie hat den Vorteil, daß man die zum Jodat oxydierte Lösung nicht erst in einen Meßkolben, sondern direkt in die Titrationseprouvette filtrieren kann und so keinen aliquoten Teil zu entnehmen braucht, weshalb nach dieser Methode auch kleinere Mengen Jod erfaßt werden können.

Die Anreicherung und Bestimmung des Bromions.

Um kleinste Halogenidspuren anzureichern und zu bestimmen, wandten wir das Prinzip des Fällungsaustausches[1] auch auf die übrigen durch Silberionen fällbaren Halogenide (Bromid und Chlorid) an. So wie beim Jodid bietet auch die Erfassung geringer Brommengen nicht unerhebliche Schwierigkeiten[3]. Durch Anwendung der Reaktion

$$AgCl + Br^- = AgBr + Cl^- \qquad (3)$$

als Grundlage zur Anreicherung von Bromiden durch Fällungsaustausch wird — vorausgesetzt, daß an einem vorhergehenden Austauscher bereits das Jodid aus dem Wasser entfernt wurde — praktisch nur Bromid umgefällt.

Von den in der Tabelle 1 angeführten Ionen, die analog Gl. (3) ein noch schwerer lösliches Silbersalz bilden können, kommt höchstens das Karbonation in Frage. Durch schwaches Ansäuern mit Salpetersäure gegen Methylrot-Methylenblau-Mischindikator sowie kräftiges Durchrühren in der Kälte kann jedoch dieses Ion leicht zerstört und somit seine gleichzeitige Anreicherung verhindert werden. Verluste an Halogen treten durch das Ansäuern nicht auf. Auch die Anwesenheit von Nitriten führt bei der Bestimmung des Jodids[1] zu keinen Verlusten. Dies wurde an Versuchen mit Modellwässern und durch die Analyse der nitrithaltigen Sixtina-Quelle bestätigt.

Zur Bestimmung der oft sehr geringen Bromidmenge oxydierten wir das gebildete Bromid zu Bromat und bestimmten anschließend durch

Zugabe von Kaliumjodid die sechsfach-äquivalente Jodmenge des ursprünglich vorhandenen Bromids maßanalytisch.

Tabelle 1. Übersicht über die Löslichkeit der Silbersalze.

Silbersalz	Löslichkeitsprodukt*	t °C	Anmerkung
Silbersulfid	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$	10	in h. HNO_3 löslich
Silberphosphat	10^{-21}	10	in Säuren u. Laugen l. l.
Silberjodid	$0{,}97 \cdot 10^{-16}$	25	
Silbercyanid	$7{,}0 \cdot 10^{-15}$	25	
Silberbromid	$6{,}3 \cdot 10^{-13}$	25	Austauscher I
Silberkarbonat	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	25	
Silberchromat	$4{,}05 \cdot 10^{-12}$	25	in Säuren leicht löslich
Silberrhodanid	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$	25	
Silbermolybdat	$3{,}1 \cdot 10^{-11}$	18	in verd. HNO_3 löslich
Silberwolframat	$5{,}2 \cdot 10^{-10}$	18	durch HNO_3Zersetzung
Silberchlorid	$1{,}61 \cdot 10^{-10}$	20	Austauscher II
Silberhydroxyd	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$	18	
Silberjodat	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	9,4	
Silbermetavanadat	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$		in verd. HNO_3 löslich
Silbercyanat	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	20	in HNO_3 löslich
Silberdichromat	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	25	Austauscher III
Silberbromat	$5{,}77 \cdot 10^{-5}$	25	

* Werte aus *J. d'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, J. Springer, Berlin. 1943.

Die direkte Oxydation von ungelöstem Silberbromid zum Zweck seiner Bestimmung in einem Silberbromid-Silberchlorid-Gemisch mit unterchloriger Säure nach *van der Meulen*[4] empfiehlt *Kolthoff*. In gemeinsamer Arbeit mit *Yutzy*[5] im Rahmen einer Dissertation wandte er dieses Verfahren mit Erfolg, allerdings ohne Angabe von Zahlenwerten, an. Die Oxydation des Bromids mit unterchloriger Säure nach *van der Meulen* entspricht der Gleichgewichtsreaktion

$$Br^- + 3\,HOCl \rightleftharpoons BrO_3^- + 3\,H^+ + 3\,Cl^-, \qquad (4)$$

verläuft aber nur in der Hitze quantitativ. Bei zu großer Acidität reduziert die gebildete Salzsäure ihrerseits das Bromat und muß daher aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Dies geschieht am besten durch Zugabe einer Pufferlösung. Wir gebrauchten ein Borat-Salzsäure-Puffergemisch ($p_H = 8{,}2$) an Stelle der in den meisten Arbeiten empfohlenen Phosphatpufferlösung, da die darauffolgende maßanalytische Bestimmung des gebildeten Bromats, bei der natürlich keine Pufferwirkung mehr erwünscht ist, in stark saurem Gebiet vorgenommen werden muß und gerade dort das von uns gewählte Puffersystem keine Wirkung besitzt.

Die Oxydation führten wir mit Hilfe einer 1-n Chlorkalklösung durch, die wir durch Einleiten von Chlor in eine Aufschlämmung von reinstem Calciumhydroxyd in kohlendioxydfreiem, destilliertem Wasser bereiteten.

Das überschüssige Oxydationsmittel wird durch Formiat oder Wasserstoffperoxyd entfernt. Eine Zugabe von Phenol führt bei der von uns gewählten Titrationsart durch intermediäre Brombildung zu Bromaddukten. Am besten geschieht die Zerstörung durch Formiat, welches gemäß der Gleichung

$$HOCl + HCOO^- = CO_2 + H_2O + Cl^- \qquad (5)$$

reagiert und, im Überschuß angewandt, bei der Titration nicht stört. Überschüssiges Wasserstoffperoxyd müßte entfernt werden.

Kolthoff[6] hat darauf hingewiesen, daß Bromat durch Jodwasserstoffsäure nur langsam unter Ausscheidung der äquivalenten Jodmenge zu Bromid reduziert wird. Demzufolge sind bei sofortiger Titration unerwünschte Nebenreaktionen der noch nicht vollkommen umgesetzten Bromsäure mit Natriumthiosulfat zu gewärtigen. Nach *W. Ostwald*[7] kommt als Reaktionsbeschleuniger außer der reduzierenden Bromwasserstoffsäure vor allem noch Molybdänsäure in Betracht. Während *Kolthoff* zur Beschleunigung der Reaktion Ammoniummolybdat verwendet, führten wir die Reduktion nur mit Bromwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Anwesenheit von Jodwasserstoff durch, um Verluste zu vermeiden, die durch die Flüchtigkeit des intermediär gebildeten Broms verursacht werden könnten. Zum Ansäuern verwendeten wir Schwefelsäure 1 : 4. Wegen des sich daraus ergebenden niedrigen p_H-Wertes mußte rascher titriert werden, da die gegenüber der Jodbestimmung viel größere Wasserstoffionenkonzentration auch eine beschleunigte Autoxydation der Jodwasserstoffsäure bewirkt (das bedeutet ein rascheres Nachbläuen). Dadurch unterblieb zu Ende der Titration während der ersten zwei Minuten jedwedes Nachbläuen. Der Verbrauch an Maßlösung war reproduzierbar und ergab jeweils die der Einwaage von reinstem Kaliumbromat entsprechenden theoretischen Werte (Tabelle 2).

Wegen Verunreinigung der Reagenzien* und infolge von Chloratbildung haftet jeder Bromidbestimmung ein Blindwert an. Dieser wohl kleine, aber stets wechselnde Mehrverbrauch an Maßlösung muß bei jeder Bestimmung in einer gesonderten Probe genau festgestellt werden. Um durch Vergrößerung des Verbrauches genauere Werte zu erzielen und außerdem sowohl den Blindwert als auch den Indikatorfehler (0,001-n Lösungen!) zu eliminieren, wandten wir das Prinzip der „Doppeltitration" in Form der „Kombinationstitration"[8] an. In beiden Fällen, der eigentlichen Bromidbestimmung und der Blindwertbestimmung, wird

* Das zur Testung benützte Kaliumbromid war chloridhaltig (0,71%) und konnte erst nach genauer Gehaltsbestimmung verwendet werden.

eine gleich große Bromatmenge zugesetzt und als Differenz der Titrationswerte der blindwert- wie indikatorfehlerfreie Verbrauch an Maßlösung erhalten.

Tabelle 2. Bromattesttitrationen.

Angewendet: 5 ml 0,001-n Kaliumbromatlösung (Gesamtvolumen 30 ml)

Katalysator	Wartezeit	zugefügte Säuremenge	Verbrauch: ml 0,001-n $Na_2S_2O_3$-Lsg.
ohne	5 Minuten	3 ml 4-n HCl	5,01 5,06 4,18 4,85
+ 1 Tropfen gesättigte Molybdatlösung	0 Minuten	3 ml 4-n HCl	4,63 4,68 4,86 4,77
ohne	5 Minuten	6 ml 4-nH_2SO_4	4,82 4,80 4,84
1 Tropfen gesättigte Molybdatlösung	0 Minuten	6 ml 4-n H_2SO_4	4,87 4,76 4,78
1 ml 5%ige KBr-KJ-Lösung*	0 Minuten	3 ml 4-n HCl	5,06 5,04 5,07
	0 Minuten	3 ml H_2SO_4 (1 : 4)	5,00 4,99 5,02
	1 Minute	3 ml ges. Citronensäure	0,78

* 5% in Beziehung auf KJ und KBr.

$$\text{I} \qquad a = x + y + f + B$$

$$\text{II} \qquad b = 0 + y + f + B$$

$$a - b = x.$$

Verbrauchswerte in ml 0,001-n Maßlösung für:

Titration I, II ..... a, b
Brom, gesucht (zum Bromat oxydiert) x
Brom, zusätzlich (als Bromat zugesetzt) ..... y
Indikatorfehler der Jodstärke ..... f
Blindwert ..... B

Die Unlöslichkeit des Silberjodids reicht für die quantitative Erfassung der Jodionen vollkommen aus, aber bei der Anreicherung des Bromids an der Austauschersäule treten infolge des größeren Löslichkeitsproduktes des Silberbromids bereits merkliche Fehlbeträge auf. Aus $L_{AgBr} = (0{,}3 \text{ bis } 0{,}63) \cdot 10^{-12}$ errechnet sich eine Löslichkeit von etwa 40 bis 60 γ Bromion im Liter. Die experimentell gefundenen Werte der Tabelle 3 stimmen damit überein.

Tabelle 3. Durch Fällungsaustausch erfaßte Bromidmenge.

ml Verbrauch an 0,001-n* $Na_2S_2O_3$-Lsg.	γ Brom gefunden	γ Brom theoretisch	Fehlbetrag γ	Anmerkung
5,660	753,89		— 65,55	Angereichert aus 1000 ml rein-wäßriger Lösung
5,775	769,19		— 50,25	
5,464	751,75		— 67,69	
5,801	772,65	819,44	— 46,79	
6,090	811,15		— 8,29	Unter Zusatz von 5 ml konz. HNO_3 zu 1000 ml wäßriger Lösung
5,983	796,90		— 22,54	
6,051	805,95		— 13,49	
6,048	805,54		— 13,90	

* Vergl. Anmerkung von Tab. 4.

Durch Vorschalten von Silberbromid vor den eigentlichen Austauscher wurde dieser Fehler eliminiert. Die zu untersuchende Lösung wird dadurch bereits an Silberbromid gesättigt. Die einzige Schwierigkeit, die sich durch das Hintereinanderschalten zweier Austauscher ergab, war die Erreichung einer quantitativen Abdichtung des Silberbromids gegen das zweite Fällungsröhrchen. Bei Verwendung von chemisch reiner

Tabelle 4. Durch korrigierten* Fällungsaustausch erfaßte Bromidmenge.

ml Verbrauch** an 0,001-n $Na_2S_2O_3$-Lösung	γ Brom gefunden	γ Brom theoretisch	Fehler in %	Anreicherungsvolumen ml
6,140	817,80		— 0,2	1500
6,137	817,42		— 0,25	1500
6,179	823,02		+ 0,44	1000
6,148	818,86	819,44	— 0,07	1000
6,133	816,86		— 0,33	1500
6,156	821,00		+ 0,19	1000
6,130	816,47		— 0,36	1500

* Durch Vorschalten einer Silberbromidsäule.

** Der Verbrauch entspricht bereits dem Differenzbetrag a—b (Doppeltitration), jedoch nur für ein Zehntel der Gesamtmenge.

Watte, die in feuchtem Zustand in das untere Röhrchenende gedrückt wurde, konnte jedoch dieser Mangel leicht behoben werden (Glaswolle ist ungeeignet). Um die Durchlaufgeschwindigkeit nicht zu verringern, verwendeten wir Gaseinleitungsrohre größeren Querschnittes (12 mm Durchmesser), die außen mit einem lichtundurchlässigen Lack überzogen sind und durch Gummistopfen miteinander verbunden wurden (vgl. Abb. 1). Tabelle 4 zeigt die so erhaltenen Resultate.

Die Anreicherung und Bestimmung des Chlorions an Silberdichromat.

In den meisten Fällen einer Wasseranalyse wird man von einer Chlorionenanreicherung absehen können, da der Gehalt an diesem Ion im allgemeinen groß genug ist, um die Summe der Halogenide durch Titration oder auch gravimetrisch zu ermitteln und bei Kenntnis der viel kleineren Gehalte an Brom- und Jodion den genauen Chlorwert als Differenz zu errechnen. Für die Bestimmung von Chloridspuren, aber auch bei Anwesenheit von Phosphaten ist eine Anreicherung unerläßlich, weshalb wir auch hier den Fällungsaustausch anwandten. Als Fällungsaustauscher wählten wir Silberdichromat.

$$Ag_2Cr_2O_7 + 2\,Cl^- = 2\,AgCl + Cr_2O_7^{--}. \qquad (6)$$

Die Abtrennung des Austauschproduktes Silberchlorid vom Watte-Bimsstein-Gemisch einerseits, dem überschüssigen Austauscher anderseits geschieht am besten durch Ammoniak und Salpetersäure.

Tabelle 5. Durch korrigierten* Fällungsaustausch erfaßte Chloridmenge.

Auswaage AgCl	Chlor (gef.)	Chlor (theor.)	Fehler %	Anr.-Vol. ml
145,21 mg	35,92 mg		+ 0,06	1000 ml
144,55 mg	35,84 mg		— 0,17	1000 ml
145,09 mg	35,89 mg		— 0,04	1000 ml
145,17 mg	35,91 mg	35,90 mg	+ 0,04	2000 ml
145,37 mg	35,96 mg		+ 0,17	2000 ml
145,05 mg	35,88 mg		— 0,06	2000 ml
145,17 mg	35,91 mg		+ 0,04	2000 ml
7834,5 γ	1938,8 γ		+ 0,2	1000
7833,2 γ	1938,7 γ		+ 0,2	1000
7805,9 γ	1930,9 γ		— 0,2	1000
7797,4 γ	1928,8 γ	1934,8 γ	— 0,3	1000
7853,4 γ	1942,7 γ		+ 0,4	1000
7855,0 γ	1943,1 γ		+ 0,4	1000
7824,8 γ	1936,2 γ		+ 0,07	1000

* Vgl. Anmerkung von Tabelle 4.

Trennt man das Gemisch der Silbersalze nur durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure und wägt das Silberchlorid aus, so erhält man durch Einschluß von Dichromat zu hohe Werte. Quantitative Trennung erzielt man erst, wenn man die Silbersalze zunächst in Ammoniak löst, von der Watte abfiltriert und das Silberchlorid durch Zusatz von einigen Milliliter konzentrierter Salpetersäure und etwas Alkohol ausfällt. Dadurch wird die Chromsäure reduziert und ein Großteil des mitgefällten Silberdichromats gelöst. Nach Abtrennung der überstehenden blauen Flüssigkeit löst man nochmals in Ammoniak und fällt neuerdings mit Salpetersäure. Durch diese doppelte Fällung ist die Trennung quantitativ. Der Niederschlag kann nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen sofort ausgewogen werden. Tabelle 5 gibt die auf diese Weise erhaltenen Werte wieder (siehe S. 253).

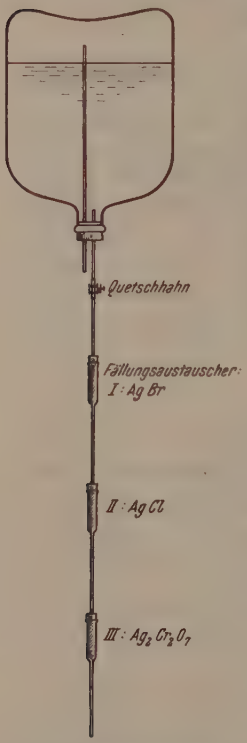

Abb. 1. Austauscherkombination für die Gesamthalogenbestimmung.

Gesamthalogenbestimmung.

Durch Kombination der als „Fällungsaustausch" beschriebenen Umfällungen der einzelnen Halogenide erzielten wir nicht nur ihre Anreicherung, sondern auch deren quantitative Trennung in einem Arbeitsgang. Die Fällungsaustauscher werden wie bei der Bromid- und Chloridanreicherung hintereinandergeschaltet, wodurch die störende Löslichkeit des Silberbromids und Silberchlorids eliminiert wird.

Austauscher I und II müssen für eine Trennung vollkommen frei von dem damit anzureichernden Halogen sein. Sie werden nach Durchsatz der Untersuchungslösung mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen, durchgestoßen und, wie bei den Einzelverfahren beschrieben, das jeweilige Halogen darin durch Oxydation und Titration bestimmt. Für jedes an dem Silberbromidaustauscher (I) umgefällte Jodion geht ein Bromion in Lösung, gelangt auf die Silberchloridschicht (II) und wird zusammen mit dem ursprünglich vorhandenen Bromid dort ausgetauscht. Für diese Summe der Bromide geht eine äquivalente Chloridmenge in Lösung und wird gemeinsam mit dem Chlorid des Untersuchungswassers am Silberdichromat (III) als Silberchlorid gefällt, so daß dieses die Summe sämtlicher Halogenide als Silberchlorid enthält.

Tabelle 6. Übersicht über den Gesamthalogen-Fällungsaustausch.

Die schwach saure Lösung, die kein Sulfid- und Karbonation mehr enthält, tauscht die Halogene der Reihe nach an den Austauschern I, II und III wie folgt aus:

$m\ J^- + n\ Br^- + o\ Cl^-$ m, n, o = Mikroval

↓ AgBr (Austauscher I)

$m\ AgJ\downarrow + m\ Br^- + n\ Br^- + o\ Cl^-$

↓ AgCl (Austauscher II)

$(m + n)\ AgBr\downarrow + (m + n)\ Cl^- + o\ Cl^-$

↓ $Ag_2Cr_2O_7$ (Austauscher III)

$(m + n + o)\ AgCl\downarrow$

Berechnung:

Austauscher	ergibt nach	Verbrauch an ml 0,001-n $Na_2S_2O_3$	γ Halogen
I	Oxydation zu $JO_3^- \longrightarrow 6\ m\ J \longrightarrow x$		$x \cdot F_1$ Jod
II	Oxydation zu $BrO_3^- \rightarrow 6\,(m + n)\,J \rightarrow y$		$(y - x) \cdot F_2$ Brom
III	Lösen und Wiederausfällen $\rightarrow \gamma\ AgCl \cdot \frac{6}{143{,}34} \rightarrow z$		$(z - y) \cdot F_3$ Chlor

$$F_1 = \frac{126{,}92}{6} \qquad F_2 = \frac{79{,}916}{6} \qquad F_3 = \frac{35{,}457}{6}$$

Nach der Oxydation von Austauscher I und II erhält man zwei Verbrauchswerte (ml 0,001-n Natriumthiosulfatlösung) an Maßlösung, deren erster direkt dem Gehalt an Jod, deren zweiter jedoch der Summe der Gehalte an Jod und Brom entspricht, so daß erst die Differenz aus dem II. und I. Verbrauch den wahren Bromgehalt des Wassers ergibt. Zur Berechnung des tatsächlichen Gehaltes an Chloriden dividiert man zweckmäßig den sechsfachen in Gamma erhaltenen Wert an Silberchlorid durch 143,34 (Äquivalentgewicht des Silberchlorids), wodurch man die der Gesamthalogenmenge entsprechende Anzahl Mikroval (ml 0,001-n) erhält (Tabelle 7 und 8).

Die Trennungsverfahren wurden an natürlichen Mineralwässern überprüft (Tabelle 9). Um Störungen durch teilweise Entgasung im Austauscher zu verhindern, säuerten wir vorher mit 2-n Salpetersäure an. Die mit Sternchen bezeichneten Chloridwerte wurden unmittelbar aus

einem aliquoten Teil der Probelösung gravimetrisch bestimmt. Dabei versetzten wir das betreffende Mineralwasser zur Vermeidung von Jodwasserstoffsäureverlusten zunächst in der Kälte mit einer unvollständigen Menge an 1-n Silbernitratlösung (zur Ausfällung der am schwersten löslichen Jodide und Bromide); erst hernach wurde mit 2 bis 3 ml reinster konzentrierter Salpetersäure angesäuert, erhitzt und unter tropfenweiser Zugabe des Fällungsmittels der Rest an Halogen gefällt. Zur Berechnung mußte hier nach Umrechnung auf 1 kg Mineralwasser von der Gesamtsilberhalogenidmenge die entsprechende Silberjodid- sowie Silberbromidmenge in Abzug gebracht werden.

Tabelle 7. Durch Fällungsaustausch erfaßte Jodid- und Bromidmenge.

γ Jod (theor.)	γ Jod (gef.)	% Fehler	γ Brom (theor.)	γ Brom (gef.)	% Fehler
847,65	844,12	— 0,4	819,44	817,82	— 0,2
847,65	848,79	+ 0,13	819,44	816,94	— 0,3
847,65	846,02	— 0,19	819,44	818,78	— 0,07
847,65	844,97	— 0,32	819,44	822,13	+ 0,33
847,65	850,12	+ 0,29	819,44	817,50	— 0,24

Tabelle 8. Durch Fällungsaustausch erfaßte Gesamthalogenmenge.

Sollwerte					
Jod: 84,77 γ		Brom: 196.66 γ		Chlor: 1934,8 γ	
γ Jod (gef.)	% Fehler	γ Brom (gef.)	% Fehler	γ Chlor (gef.)	% Fehler
85,62	+ 1,0	195,65	— 0,51	1962,0	+ 1,28
85,47	+ 0,83	197,10	+ 0,22	1942,5	+ 0,38
85,25	+ 0,57	196,20	— 0,23	1951,4	+ 0,86
85,02	+ 0,3	196,35	— 0,16	1946,5	+ 0,68
85,25	+ 0,57	197,12	+ 0,23	1938,4	+ 0,19

Arbeitstechnik.

1. Herstellung der Fällungsaustauscher.

Die für die Anreicherung benötigten Austauscher müssen sorgfältig hergestellt werden, da sie einerseits für rasches Durchlaufen der Probelösung grobflockig, anderseits vollkommen frei von ungefälltem Halogen- oder Silberion sein müssen. Wir erhitzten eine ungefähr 0,5-n Silbernitratlösung, in die ausgeglühte Bimssteinstückchen (Durchmesser 2 bis 3 mm) gegeben wurden, zum Sieden und ließen aus einer Bürette eine etwa gleich starke Bromid-, Jodid- bzw. Dichromatlösung in kleineren Anteilen zulaufen. Nach Zugabe von je 2 ml dieser Lösung wird kräftig durchgeschüttelt, wobei der Niederschlag gut ausflockt. Ein Überschuß an Halogenid wird möglichst vermieden. Man läßt im Dunkeln absitzen und filtriert durch eine Watteschicht in einem außen geschwärzten Trichter. Der Austauscher wird nun

Tabelle 9. Mineralwasseranalysen.

Bezeichnung, Herkunft	Quellcharakter	mg J^-/kg		mg Br^-/kg		mg Cl^-/kg		Verwendete Wassermenge
		Analyse	gefunden	Analyse	gefunden	Analyse	gefunden	
Sixtina-Quelle, Oberschützen	Hypoton. Natronsäuerling	0,4156[1]	0,4081 0,4077	0,8399[1]	0,8358 0,8364	246,1[1]	246,20* 246,05*	205,87 g 217,48 g
Konstantin-Quelle, Gleichenberg	Hypoton. Natronsäuerling	0,40[2]	0,3861 0,3859	2,1[2]	2,0898 2,1041	1092,3[2]	1092,6* 1092,3*	571,52 g 619,56 g
Emma-Quelle, Gleichenberg	Hypoton. Natronsäuerling	0,27[3]	0,2789 0,2803	2,51[3]	2,4922 2,5076	716,93[3]	717,31* 717,02*	199,63 g 210,12 g
Johannisbrunnen, Gleichenberg	Hypoton. Natronsäuerling	0,18[4]	0,1876 0,1859	1,2[4]	1,2864 1,2813	316,6[4]	316,74 316,71	210,59 g 213,61 g
Preblau, Kärnten	Hypoton. Natronsäuerling	—	— —	0,077[3]	0,0842 0,0848	76,20[5]	76,17 76,20	708,01 g 713,21 g
Mühllacken, Oberösterreich	Akratopege	—	0,0054 —	—	0,116 0,117	5,1[6]	4,515 4,522	3044,0 g 1104,2 g

* Chlorwert ohne vorhergehende Anreicherung, unmittelbar bestimmt.

[1] Analyse von Doz. *F. Hölzl*, Graz, 1942;
[2, 3, 4] Analyse aus dem Jahre 1939 (Autor unbekannt);
[5] Analyse von *R.* u. *L. Fresenius*, 1931;
[6] Analyse von *Effenberger*, 1866.

bis zur Halogenfreiheit des Filtrats mit kaltem, destilliertem Wasser gewaschen, nicht getrocknet und für die Anreicherung feucht in das durch äußeren Lackanstrich vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Fällungsröhrchen über Watte gefüllt.

Die Haltbarkeit des Silbersalz-Bimsstein-Gemisches ist im Dunkeln praktisch unbegrenzt. Ein Zusatz von granulierter Tierkohle, der ebenfalls erprobt wurde, schützt zwar vor der homolytischen Spaltung durch das Licht, ist aber wegen zu geringer Durchlässigkeit nicht zu empfehlen. Vor Inbetriebnahme ist die Austauschersäule noch bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden Trübung mit destilliertem Wasser zu waschen.

2. Herstellung der Thiosulfatmaßlösung.

Die von uns stets benützte 0,001-n Natriumthiosulfatlösung stellten wir durch Verdünnung her. Zur Bereitung der 0,1-n Natriumthiosulfatstammlösung wurde das sorgfältig gereinigte[10] Pentahydrat des Natriumthiosulfats direkt eingewogen. Über die Veränderlichkeit der Thiosulfatlösung, deren Ursachen und Hintanhaltung berichtet *C. Mayr*[9] eingehend. Im wesentlichen ist zwischen einer rein chemischen und einer bakteriellen Zersetzung als Ursache für diese starke Veränderlichkeit der Natriumthiosulfatlösungen zu unterscheiden. Diese Ursachen überlagern sich den äußeren Bedingungen entsprechend mehr oder minder. Wir verwendeten zur Bereitung der 0,001-n Natriumthiosulfatlösung nur aus Jenaer Glas doppelt destilliertes, kohlensäurefreies Wasser, das wir nach *C. Mayr* durch Zusatz einer geringen Menge Natriumtetraborat gegen chemische Zersetzungsmöglichkeit schützten. Außerdem sättigten wir die Lösung mit einem Amylalkohol-Chloroform-Gemisch (1 : 1) und reinigten die zugeführte Luft (bei der automatischen Bürette) von etwa vorhandenen Thiobakterien durch Vorschalten einer mit Amylalkohol getränkten Watteschicht und von Kohlendioxyd durch Anbringung eines mit Natronkalk gefüllten Absorptionsrohres. Abb. 2 zeigt in Kurve 1 deutlich die dadurch erreichte viel höhere Titerkonstanz im Verlaufe von mehreren Monaten; Kurve 2 gibt zum Vergleich eine nur mit Amylalkohol-Chloroform ohne Borax und ohne Ausschluß von Kohlendioxyd stabilisierte Natriumthiosulfatlösung wieder.

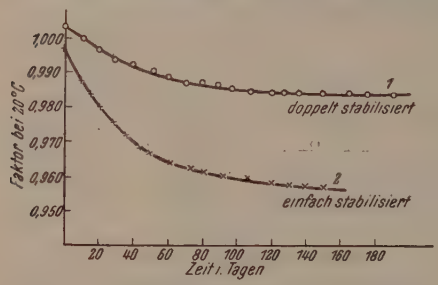

Abb. 2. Titerkonstanz einer 0,001-n $Na_2S_2O_3$-Lsg.

3. Durchführung der Analyse.

Die zu untersuchende Wasserprobe wird auf 0,1% genau eingewogen, zur Vertreibung des Kohlendioxyds sowie zur Zerstörung etwa vorhandener Karbonate mit 2-n Salpetersäure gegen einen Methylrot-Methylblau-Mischindikator ($p_T = 5{,}4$) angesäuert, einige Minuten kräftig durchgerührt und, wie Abb. 1 zeigt, zum Fällungsaustausch in die Vorratsflasche gefüllt. Die vorher noch mit destilliertem Wasser luftfrei ge-

waschenen Fällungsaustauscher werden in der Reihenfolge: Silberbromid, Silberchlorid und Silberdichromat an das Fallrohr angeschlossen; mittels eines Quetschhahnes wird eine Durchflußgeschwindigkeit von etwa 20 bis 30 ml je 10 Minuten eingestellt. Dies entspricht etwa 1 Tropfen je Sekunde. Nach beendigtem Austausch wäscht man mit etwa 100 ml destilliertem Wasser gut nach.

1. Der gesamte Inhalt des ersten Röhrchens wird mittels eines Glasstabes in einen 100-ml-Erlenmeyer-Schliffkolben gestoßen und das Oxydationsmittel zugegeben. Erfolgt die Oxydation des angereicherten Jodids mit Brom, so bereitet man sich eine Lösung aus 25 ml Eisessig und 60 ml 25%igem Natriumacetat, sättigt diese bei 10 bis 15° mit Brom (jodfrei) und verwendet für jede Oxydation 15 ml dieser Lösung. Nach halbstündigem Stehen erwärmt man auf einem Wasserbad, bis die überstehende Lösung nur mehr schwach gelb erscheint. Die Zugabe einiger Tropfen 99%iger Ameisensäure p. a. bewirkt die Zerstörung des restlichen Oxydationsmittels.

Bei Ausführung der Oxydation mit Chlorwasser erübrigt sich eine Pufferlösung. Man fügt zu dem Austauscher 20 ml eines bei Zimmertemperatur gesättigten Chlorwassers, verschließt und überläßt die Oxydation 24 Stunden sich selbst. Zur Vertreibung des Chlorüberschusses genügt in diesem Fall einstündiges Erwärmen auf gut siedendem Wasserbad.

Nach der Oxydation wird die jodathaltige Lösung mittels eines Filterstäbchens direkt in einen 50-ml-Meßkolben übergesaugt und gut nachgewaschen.

Zur Doppeltitration* werden je 30 ml und 5 ml entnommen, die größere Menge etwas eingeengt, in zwei farbgleiche Eprouvetten gleichen Durchmessers gegeben und nach Titration der kleineren Menge auf das gleiche Endvolumen gebracht. Für ein Endvolumen von 25 bis 30 ml benötigt man 1 ml 5%ige Kaliumjodidlösung und 1,5 ml gesättigte Citronensäurelösung, entsprechend einem Anfangs-p_H von etwa 2. Die Maßlösung wird bis zur schwachen Gelbfärbung rasch zulaufen gelassen, hernach werden 10 Tropfen Stärkelösung** zugegeben. Dann wird auf farblos titriert.

2. Zur Oxydation des Bromids bringt man den Inhalt des zweiten Fällungsröhrchens ebenfalls in ein Erlenmeyer-Kölbchen, fügt zu diesem wie auch zu einer ungefähr gleich großen Menge unbenützten Austauschers 20 ml 1-n Chlorkalklösung und 5 ml Borat-Salzsäure-Pufferlösung ($p_H = 8{,}2$), läßt die Lösung unter mehrmaligem Umschwenken eine halbe Stunde stehen, erhält über kleiner Flamme 5 Minuten im

* Es kann auch die Kombinationstitration angewandt werden (vgl. Bromidbestimmung!).

** Bereitung der Stärkelösung vgl. *H. Ballczo* und *G. Mondl*[1].

schwachen Sieden und setzt endlich in die noch heiße Flüssigkeit aus einer Pipette tropfenweise 2 ml 10%ige Natriumformiatlösung zu (Kohlendioxydentwicklung). Hierauf erwärmt man nochmals 1 bis 2 Minuten, läßt erkalten und saugt nun die Bromatlösung unmittelbar in die Titrationseprouvette. Zur Eliminierung des Blindwertes führt man eine Kombinationstitration durch, indem man bei der eigentlichen Brombestimmung und der Bestimmung des Blindwertes eine gleich große Menge an Kaliumbromat zusetzt und hernach beide titriert. Aus der Differenz der Verbrauche erhält man den fehlerfreien Wert. Zum Ansäuern genügen 3 ml Schwefelsäure 1:4, um das durch Zugabe von Kaliumbromid-Kaliumjodid-Lösung (5% KBr + 5% KJ) gebildete Jod sofort nach Durchmischung (Kugelrührstab[1]) bestimmen zu können.

3. Die Abtrennung des auf Austauscher III angereicherten Chlorids sowie des restlichen Silberdichromats von Watte und Bimsstein erfolgt durch einige Milliliter Ammoniak in der Hitze. Die beiden komplex gelösten Salze werden mit Hilfe eines Filterstäbchens in ein kleines, in einem Filtertopf befindliches Becherglas übergesaugt und der Rückstand (Watte und Bimssteine) bis zur völligen Farblosigkeit des Filtrats mit Wasser und 1%igem Ammoniak ausgewaschen. Vor dem Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure wird das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbad vertrieben und hernach 2 ml 96%iger Alkohol zwecks Reduktion der Chromsäure und Herabsetzung der Löslichkeit zugefügt. Zeigt sich der Niederschlag nicht rein weiß, so saugt man die überstehende, grün bis blaugrün gefärbte Lösung zum größten Teil ab, löst nochmals in wenig konzentriertem Ammoniak, filtriert in einen Porzellantiegel, wäscht mit Ammoniak gut nach und fällt im Tiegel neuerdings mit konzentrierter Salpetersäure. Das reine Silberchlorid wird mit 2 ml Alkohol gewaschen, bei 130° C getrocknet und auf der Mikro- oder Makrowaage gewogen. Das Gewicht des Porzellantiegels mit außen glasierter Bodenfläche samt Filterstäbchen wurde schon vorher genau bestimmt. Die Berechnung erfolgt nach Tabelle 6.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anreicherung von Halogenidspuren in Mineralwässern durch Fällungsaustausch in einem Arbeitsgang sowie deren quantitative Mikrobestimmung beschrieben. Die Anreicherung der einzelnen Halogenide erfolgt an verschiedenen Austauschern und ist infolge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Silbersalze selektiv. Die mikroanalytisch bereits erfaßbare Löslichkeit des Silberbromids und -chlorids wird hierbei durch vorhergehende Sättigung mit den entsprechenden Silbersalzen wirksam eliminiert. Die Vorschaltung einer Silberjodidsäule erübrigt sich wegen der zu geringen Löslichkeit des Silberjodids.

Die Bestimmung des Jodids und Bromids erfolgt nach Oxydation zu Jodat bzw. Bromat durch Kombinationstitration[8] mit 0,001-n Natriumthiosulfat. Dessen Titer wurde durch Zusatz von Amylalkohol-Chloroform (1 : 1) und Natriumtetraborat sowie durch Fernhalten von Kohlendioxyd und Thiobakterien durch Verwendung reinsten, destillierten, kohlendioxydfreien Wassers und Vorschalten eines Natronkalkrohres und eines mit Amylalkohol getränkten Wattebausches weitgehend stabilisiert. Die Bestimmung der nach dem letzten Fällungsaustausch als Chlorid vorliegenden Gesamthalogenidmenge erfolgt mikrogravimetrisch.

Die Überprüfung der ausgearbeiteten Methoden an natürlichen Mineralwässern ergab befriedigende Resultate.

Summary.

A description is given of an accumulation of traces of halides in mineral waters through precipitation exchange in a working procedure and also their microdetermination. The accumulation of the various halides occurs on different exchangers and is selective because of the different solubilities of their silver salts. The solubility of silver bromide and chloride, which can be detected micro-analytically, is effectively eliminated by previous saturation with the corresponding silver salt. The introduction of a silver iodide column is not necessary because of the too low solubility of silver iodide.

The iodide and bromide are determined, following oxidation to iodate or bromate, by means of "combination titration" with 0.001 *N* sodium thiosulfate. The latter's titer is greatly stabilized by adding amyl alcohol-chloroform (1:1) and sodium tetraborate and by avoiding contact with carbon dioxide and thio bacteria through the use of very pure distilled, carbon dioxide-free water and use of a soda lime tube and cotton moistened with amyl alcohol. The total halogen, which after the last precipitation exchange is present as chloride, is determined by a micro gravimetric procedure.

Satisfactory results were obtained when the methods were applied to natural mineral waters.

Résumé.

On décrit le mode opératoire d'un enrichissement des traces d'halogènes dans les eaux minérales par échange par précipitation de même que leur microdosage. L'enrichissement a lieu pour les halogénures isolés sur des échangeurs variés et elle est sélective en raison de la solubilité différente de leurs sels d'argent. L'effet de la solubilité des bromure et chlorure d'argent déjà mesurable analytiquement est éliminé avec succès par saturation préalable avec les sels d'argent correspondants. L'installation d'une colonne d'iodure d'argent n'est pas nécessaire à cause de la trop faible solubilité de l'iodure d'argent.

Le dosage de l'iodure et du bromure se fait après oxydation en iodate ou bromate par titrage combiné avec le thiosulfate de sodium N/1000. Le titre de celui-ci fut stabilisé avec beaucoup de soin par addition d'un mélange d'alcool amylique-chloroforme 1:1 et de borax ainsi que par élimination du gaz carbonique et des thiobactéries, par emploi d'eau distillée la plus pure exempte de gaz carbonique et montage d'un tube à chaux sodée et d'un tampon d'ouate imbibé d'alcool amylique. Le dosage de la quantité totale

d'halogénure qui se fait d'après le dernier échange à l'état de chlorure a lieu microgravimétriquement. La vérification des méthodes élaborées a donné des résultats satisfaisants dans le cas des eaux minérales naturelles.

Literatur.

[1] *H. Ballczo* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 997 (1951).
[2] *P. Kainrath*, Z. analyt. Chem. **125**, 1 (1943).
[3] Handbuch d. Lebensmittelchemie, Bd. 8, Wasser und Luft, 3. Teil, Untersuchung und Beurteilung des Wassers.
[4] *J. H. van der Meulen*, Chem. Weekbl. **31**, 558 (1934).
[5] *I. M. Kolthoff* und *H. Yutzy*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 75 (1937).
[6] *I. M. Kolthoff*, Z. analyt. Chem. **60**, 348 (1921).
[7] *W. Ostwald*, Z. physikal. Chem. **2**, 127 (1888).
[8] *H. Ballczo*, Z. analyt. Chem. **134**, 321 (1951).
[9] *C. Mayr* und *E. Kirschbaum*, Z. analyt. Chem. **73**, 321 (1928).
[10] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse, Bd. 2, 2. Aufl., J. Springer, Berlin. 1931. S. 376.

Aus dem Institut für gerichtliche und soziale Medizin
der Universität Marburg/Lahn.

Bemerkungen zu der Arbeit von W. Paulus: „Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis“[1].

Von

H. J. Goldbach und R. Opfer-Schaum.

(Eingelangt am 14. März 1952.)

Vor kurzem stellte *W. Paulus* in dieser Zeitschrift kritische Betrachtungen über die Methoden zum qualitativen toxikologischen Nachweis von Barbitalen an. Er mißt dabei in Übereinstimmung mit uns der Bestimmung physikalischer Konstanten (Schmelzpunkt-Mikrobestimmung, Bestimmung eutektischer Temperaturen mit Testsubstanzen nach *L.* und *A. Kofler*) nach Gewinnung der Barbitale durch Mikrosublimation größte Bedeutung bei. Seine Darstellung unserer Versuchsanordnungen ist jedoch unvollständig und irreführend und daher zu berichtigen.

So empfiehlt *Goldbach*[2] für die Mikrosublimation der Barbitale nicht, wie *Paulus* angibt, einen Sublimations-Abstand, der durch Deckglassplitter erreicht wird. *Goldbach* verwendet vielmehr Hohlschliffobjektträger von 0,7 mm Tiefe, die den Vorteil einer geschlossenen Sublimationskammer bieten, und von *Opfer-Schaum*[3] als handliches Mikrosublimationsgerät empfohlen wurden. Mit Deckglassplitterabstand sublimiert *Goldbach* nur dann, wenn die bei der ursprünglichen Sublimation an ein über dem Hohlschliffobjektträger liegendes Deckglas erhaltenen Barbitalkristalle zur weiteren Reinigung noch einmal umsublimiert werden sollen.

Paulus verspricht sich für die Reindarstellung der Barbitale sehr viel von häufigem Umsublimieren bei wechselnden Temperaturen. Er glaubt, durch einen größeren Sublimationsabstand (1—3 mm) das Mitsublimieren von aus dem Leichenmaterial stammenden Verunreinigungen verhindern zu können. Nach unseren in zahlreichen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen ist, wenn im selben Temperaturbereich wie die Barbitale sublimierende Verunreinigungen vorhanden sind, auch von mehrmaligem Umsublimieren nicht allzuviel zu erwarten. Die Eliminierung solcher aus den Leichenteilen stammender Verunreinigungen muß weitgehend schon

vor der Mikrosublimation erfolgen. Hierzu bewährte sich bei Tierversuchen und praktischen Vergiftungsfällen ein Verfahren von *P. Valov*[4], bei dem die Barbitursäuren aus den Organteilen mit Natronlauge extrahiert und nach Fällen der Eiweißstoffe mit Natriumwolframat sowie anschließendem Ansäuern ausgeäthert werden. Vor der Mikrosublimation wird dieser Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet und nach *R. Fischer*[5] mit kleinen Mengen Aktivkohle und Calciumkarbonat adsorbtiv gereinigt.

Dieses gegenüber dem *Stas-Otto*-Gang wesentlich vereinfachte und oft schon weitgehend reine Barbitale liefernde Isolierungsverfahren erwähnt *Paulus* nicht. Er kritisiert jedoch, daß *Goldbach*[2] in seiner Veröffentlichung die Literaturschmelzpunkte der behandelten Barbitursäuren angibt, ohne ausdrücklich zu erwähnen, daß man diese bei aus Organteilen isolierten Barbitalen manchmal nur annähernd erreicht. Letzteres ist unseres Erachtens für jeden erfahrenen Analytiker, der sich mit dem behandelten Gebiet in der Praxis befaßt, wohl zu selbstverständlich, um besonderer Erwähnung zu bedürfen. Unbedingt erwähnt werden muß aber, was *Paulus* gleichfalls kritisiert, die Tatsache, daß einige Barbitursäuren bei der Mikrosublimation in verschiedenen Modifikationen auftreten können. Ihre Nichtbeachtung kann zu Irrtümern bei der Kennzeichnung durch die Schmelzpunkt-Mikrobestimmung führen, ihre genaue Kenntnis aber die Identifizierung erleichtern.

Zusammenfassung.

Gegenüber einer Veröffentlichung von *W. Paulus* wird erwidert, daß von *Goldbach* nicht mit Deckglassplitterabstand sublimiert, sondern Hohlschliffobjektträger nach *R. Opfer-Schaum* als Mikrosublimationsgeräte verwendet wurden, die den Vorteil einer geschlossenen Sublimationskammer bieten. Verunreinigungen der Barbitale sollten möglichst *vor* der Mikrosublimation beseitigt werden, da häufiges Umsublimieren nur selten den gewünschten Erfolg hat. Zur Extraktion von Barbitalen wird deshalb das von *P. Valov* angegebene Verfahren empfohlen. Abschließend wird betont, wie wichtig die Beachtung der verschiedenen Modifikationen bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung von Barbitalen ist.

Summary.

With reference to a publication by *W. Paulus* it is replied that *Goldbach* in his work states that he used hollow ground slides as microsublimation equipment, since they have the advantage of providing a closed sublimation chamber. Impurities in the barbitals should be removed as much as possible *before* the sublimation since repeated resublimation seldom leads to the desued result. Accordingly, the *P. Valov* procedure for extraction of barbitals is recommended. Finally it is emphasized that the observance of the various modifications are of the highest importance when determining the melting points of barbitals.

Résumé.

A la suite d'une publication de *W. Paulus*, on signale que *Goldbach* avait indiqué dans son travail des porte-objets avec rodage en creux pour la microsublimation, qui présentent l'avantage d'une chambre à sublimation fermée. Les impuretés des barbitals devaient être éliminées le plus possible *avant* la microsublimation car une sublimation répétée ne donne que rarement le résultat souhaité. On recommande donc pour l'extraction des barbitals le procédé indiqué par *P. Valov*. Enfin on souligne l'importance des différentes modifications dans la microdétermination du point de fusion des barbitals.

Literatur.

[1] *W. Paulus*, Mikrochem. **38**, 566 (1951).
[2] *H. J. Goldbach*, Z. gerichtl. Med. **40**, 368 (1951).
[3] *R. Opfer-Schaum*, Pharmazie, **2**, 540 (1947).
[4] *P. Valov*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 456 (1946).
[5] *R. Fischer*, Arch. Pharmaz. **77**, 305 (1939).
[6] *H. J. Goldbach* und *R. Opfer-Schaum*, Klin. Wschr. **27**, 706 (1949).

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Bonn.

Zum qualitativen Barbituratnachweis in der forensischen Praxis.

Erwiderung auf die Bemerkungen von *H. J. Goldbach* und *R. Opfer-Schaum**.

Von

W. Paulus.

(Eingelangt am 30. Mai 1952.)

In seiner Veröffentlichung „Neue Ausmittelungs- und Identifizierungsverfahren für organische Gifte“[1] sagt *Goldbach*: „Sollte das Sublimat noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, so wird zur weiteren Reinigung umsublimiert. Zu diesem Zwecke legt man das Deckglas mit den Kristallen nach oben auf einen Objektträger und bringt, nachdem man einige Deckglassplitter auf die Seiten legt, ein zweites als Rezipient dienendes Deckglas in geringem Abstand darüber an.“ *Goldbach* verspricht sich also offenbar auch etwas vom Umsublimieren. Mit dem ersten Sublimat vom Hohlschliffobjektträger scheint auch er die Literaturschmelzpunkte nicht zu erreichen, was eine Selbstverständlichkeit ist. Nach den „Bemerkungen“[2] von *Goldbach* und *Opfer-Schaum* braucht man dann offenbar nur (einmal!) mit Deckglassplitterabstand umzusublimieren (also doch Deckglassplitterabstand), um dann die Literaturschmelzpunkte zu erreichen. Dann hätte ich allerdings seit 15 Jahren in Hunderten von Leichenuntersuchungen Barbituratvergifteter ganz zweckloserweise so oftmals umsublimiert, um Literaturschmelzpunkte oder einigermaßen angenäherte Schmelzpunkte zu bekommen. Was objektiv zu diesem Punkt zu sagen ist, überlasse ich dem erfahrenen Toxikologen, etwa einem der anderen außer mir noch tätigen *Kofler*-Schüler.

Goldbach und *Opfer-Schaum* bemerken weiter, daß ich das von ihnen beschriebene Reinigungsverfahren nach *Valov* nicht erwähnt habe. Ich habe in meiner Arbeit nur gesagt: „Neben einer *geeigneten* Extraktionsmethode spielt bei der Reinigung der nach *Stas-Otto* erhaltenen Rück-

* Hiermit soll die Diskussion dieses Themas abgeschlossen sein. Die Schriftleitung.

stände die Mikrosublimation die Hauptrolle." Es ist geradezu kindlich, anzunehmen, daß wir das Verfahren nach *Valov* nicht kennen.

Meine wesentlichste Feststellung zu der Arbeit von *Goldbach* war aber die, daß *Goldbach* die Literaturschmelzpunkte der Barbiturate und ihrer Modifikationen gebracht hat, ohne zu sagen, wie schwer es oft ist, diese bei der Untersuchung von Leichenrückständen trotz aller Bemühung durch Extraktion und Reinigung zu erreichen. Auf S. 376 seiner Arbeit sagt *Goldbach*: „Die Tabelle 1 *gibt* die gewonnenen Ergebnisse *wieder*." In Tabelle 1 sind die Literaturschmelzpunkte der Barbiturate und ihrer Modifikationen angegeben. Damit wird der Eindruck erweckt — was *Goldbach* vielleicht nicht wollte —, er habe bei all seinen Untersuchungen aus Leichenrückständen den Literaturschmelzpunkt erreicht. Im Widerspruch dazu sagen jedoch *Goldbach* und *Opfer-Schaum* in ihren „Bemerkungen", es sei für einen erfahrenen Analytiker eine Selbstverständlichkeit, daß man diese Literaturschmelzpunkte nicht immer erreicht und es deshalb einer besonderen Erwähnung nicht bedarf. *Goldbach* verwendet die Zeichen +++, ++ und +. Warum gibt er nicht die tatsächlich gefundenen Schmelzpunkte an? Es hätte nicht mehr Platz in der Tabelle beansprucht. Daß einige Barbiturate bei der Mikrosublimation in verschiedenen Modifikationen auftreten können, ist mir selbstverständlich auch bekannt. Ich habe mich nur dagegen gewehrt, daß auch hier die Literaturschmelzpunkte angegeben werden.

Literatur.

[1] *H. J. Goldbach*, Z. gerichtl. Med. **40**, 372 (1951).
[2] *H. J. Goldbach* und *R. Opfer-Schaum*, Mikrochem. **39**, 263 (1952).

Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley, California.

Determination of Iodine Number of Microgram Quantities of Fat*.

By

Benjamin W. Grunbaum and **Paul L. Kirk.**

With 4 figures.

(Received March 17, 1952.)

In diseases of the liver particularly, it would be highly desirable if biopsy samples of liver taken from living pathological cases could be subjected to complete quantitative analysis for the sake of determining those constituents altered by the disease. This approach to the study of disease can be significant in diagnosis, prognosis, and treatment. Methods for study of many constituents in such quantities are not available or are unsatisfactory. Suitable procedures for this type of study are being actively developed in the authors' laboratory. This paper represents such a method by which the iodine number may be accurately determined in samples of fat as small as 1 γ.

The amount of tissue available from a liver biopsy may be of the order of 10 mg wet weight which, when dry, may yield as little as 1 mg of dry tissue. For this reason it is necessary that the unsaturation of the fat fraction of the sample be accurately determined when the fat content is only a few micrograms. Previous determinations of unsaturation of small quantities of fat have been carried out by a few investigators. *Trappe*[1] used a modification of *Kauffmann*'s method[2] for amounts of 0.2 to 2 mg of fat. *Ralls*[3] determined iodine numbers with quantities of 0.75 to 25 mg of fat. The only determination which has been made with microgram quantities was that of *Schmidt-Nielsen*[4] who was able to analyze of the order of 50 γ of fat. This author applied the principles of the *Kauffmann* method in

* This investigation was carried out under financial support of the Veteran's Administration, contract No. V100 1M-1979, and the Research Committee of the University of California.

his procedure and claimed a precision sufficient for use with as little as 10 γ. The choice of a fundamental method would seem to be of some importance inasmuch as *Earle* and *Milner*[5] who investigated the procedures of *Kauffmann*, *Wijs*, *Hanus*, and *Rosenmund-Kuhnhenn* found different values with the various procedures. With slightly unsaturated oils, the first three methods listed showed agreement. With oils of greater unsaturation, the *Hanus* method gave higher results than either the *Kauffmann* or *Wijs*. The *Rosenmund-Kuhnhenn* method yielded slightly lower results than the others for all oils tested. Clearly the determination is still comparatively empirical. The method of *Schmidt-Nielsen* introduced the very favorable use of cellosolve (glycolmonobutyl ether) as a fat solvent in order to eliminate a second liquid phase. In the work reported here, this feature of the method of *Schmidt-Nielsen* was retained but the procedure is very different and permits use of smaller samples with equal precision. An important feature is the application of the water-repellent substance "Desicote" which allowed simple operation without the loss of iodine, which is a common defect of all procedures in which free iodine is released[6, 9].

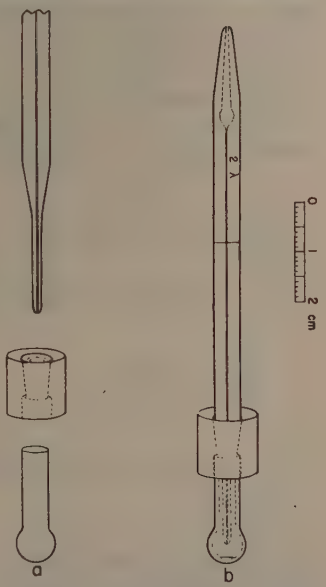

Abb. 1. Titration Vessel and Sampling Pipet. *a* Vessel, plastic collar and pipet. *b* Same, assembled for centrifugal transfer.

Experimental.

Equipment.

Titration vessels were made in a shape similar to very small Kjeldahl flasks as shown in Figure 1 *a*. The necks were only 20 mm long and with an inside diameter of 3 mm. The bulbs were blown to contain approximately 200 λ. These vessels were coated with Desicote as follows: The thoroughly cleaned vessel was dried in an oven at 100° C. After cooling, Desicote was drawn into and left inside the vessel for about ten minutes. The bulk of the liquid was then expelled and the remainder removed by centrifuging with the vessel held so that the liquid was collected on absorbent tissue or cotton. The vessel was then rinsed with water and dried again at 100° C.

Pipets were of the standard capillary transfer type[7] except that some were equipped with a bent tip which facilitated the deposition of solution in the necks of the narrow vessels. One special pipet was constructed for

variable amounts of *Hanus* solution as shown in Figure 2. It was marked at 1, 2, 3, 5, and 10 λ and carried a 30 mm length capillary tip bent at 90 degrees to the body of the tube. This pipet was mounted in a horizontal position and attached to a pipet control which was also clamped in a fixed position. Small volumes under 5 λ were measured by use of capillary self-filling pipets. These were used in conjunction with a collar constructed of Lucite[9] which held the pipet and vessel in position during transfer of the solution by centrifugation as shown in Figure 1 *b*. It was found that centrifugation gave well reproducible volumes and eliminated the need of rinsing. The amount of solvent was also kept to a minimum by this procedure.

The *buret* was of the conventional capillary type previously described[7] but fitted with a bent tip attached by means of a heavy-walled, pure gum

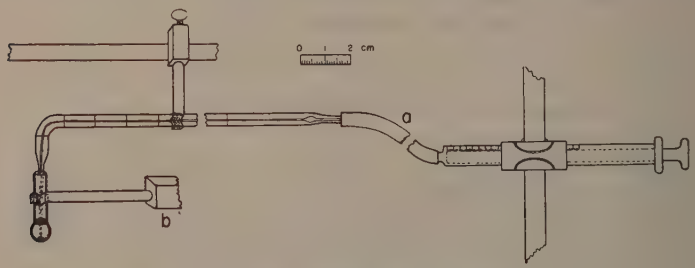

Abb. 2. Special Pipet for *Hanus* Solution.
a Coupling to syringe. *b* Attachment to Manipulator (no shown).

tubing as shown in Figure 3. This tip was coated with Desicote[9] so that it required no external wiping.

A *manipulator* of the simple rack and pinion type was used to raise the vessels vertically so that the tips of buret and delivery pipet will not touch the side walls.

Stirring was performed with micro stirring bars 3 mm long and 1 mm in diameter, covered with glass and propelled by a rotating magnetic stirrer.

Reagents.

1. *Butyl cellosolve* was used as solvent. It was redistilled twice over small copper shot and stored in a deep freezer at about — 15° C. Before use it was allowed to warm to room temperature.

2. *Standard sodium thiosulfate*, 0.01 N stock solution, was stabilized by addition of a little borax. The solution was standardized with the capillary buret against potassium iodate standard solution. The latter solution was not used for longer than three months, though during that time it showed no change.

3. *Hanus solution* was prepared by dissolving 13.2 g of resublimed iodine in 1 l of glacial acetic acid which had been previously tested with dichromate for reducible matter. Sufficient bromine (about 3 ml) was added to double the halogen content.

4. *Starch solution*, 0.2%, prepared freshly every 2 or 3 days.

5. *Potassium iodide*, approximately 5%, was prepared daily and kept in a dark bottle. Oxidation of the iodide to iodine was found to be retarded by keeping it in a dark bottle.

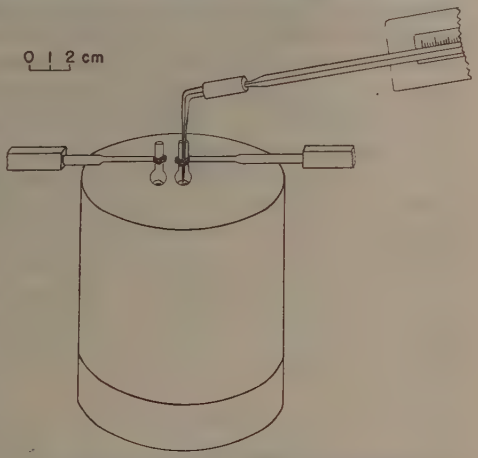

Abb. 3. Titration Assembly. Showing Titration Vessel and Comparison Vessel over Rotating Magnetic Stirrer.

Procedure.

The oil sample to be tested was weighed and dissolved in cellosolve. Small samples of 1, 2, or 5 λ of cellosolve solution, depending on the quantity of oil, were measured with a small capillary pipet into the bulb of the titration vessel. The solution was transferred from the capillary pipet by centrifuging, while the pipet was held in the plastic bushing. To the cellosolve solution of fat was added a micro stirring bar. Into the neck of the flask, 25 λ of distilled water was transferred with a pipet in such a way as to form a seal across the bottom of the neck. For this, the pipet was treated with Desicote and carried a bent tip. The water seal served to prevent loss of free iodine and to rinse off any *Hanus* solution that might adhere to the pipet tip during latter delivery of this material. During the centrifugation of the cellosolve, *Hanus* solution was drawn into the special pipet to the 1, 2, or 3 λ mark depending upon the amount of anticipated unsaturation. By means of a clamp and manipulator, the vessel was moved upward over the pipet tip so that the latter passed through the water seal but did not touch the side walls. The tip was finally brought into contact with the stirring bar in the middle of the bulb. The *Hanus* solution was blown out slowly and the vessel lowered until the tip of the pipet remained in the water seal. Water from the seal was then drawn into the pipet to rinse the latter and expelled again into the water seal. The rinsing was repeated a second time. Since the pipet had been treated with Desicote inside and outside, it remained completely dry throughout these manipulations. The vessel was then removed from the manipulator

and held over a rotating magnetic stirrer until complete mixing of the material in the bulb was obtained. It was then placed over the stirrer in a dark place for about 10 minutes. About 10 λ of 5% potassium iodide was added to the water seal with a Desicote treated pipet. The contents were mixed by flipping the vessel downward by hand. Thus any iodine which had been lost by diffusion was caught by the water seal and returned to the vessel. The vessel clamped on the manipulator was then elevated to the vertical buret tip which reached the solution inside the bulb. The magnetic stirrer was moved so that the vessel was centered over it and the titration carried out in the usual fashion with 0.01 N sodium thiosulfate until the yellow iodine color was practically lost. At this point the vessel was removed and 20—25 λ of 0.2% starch solution was suspended in the neck of the vessel. It was added by throwing it down with a flip of the hand, and the titration was then continued. It was found desirable to compare (Fig. 3) the final color with that obtained in a preceding titration in order to obtain maximum reproducibility. Blanks were performed by following the same procedure without any addition of oil.

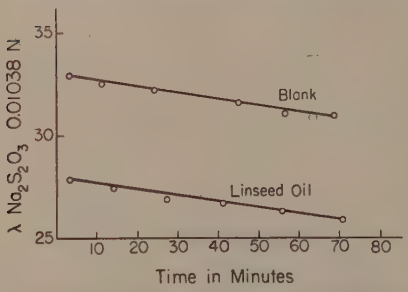

Fig. 4. Effect of Time of Standing on Iodine Absorption by Fat Sample and Blank.

Results.

In order to determine the time required to saturate the double bond completely, a series of blanks and oil samples were prepared and allowed to react for varying periods of time. Figure 4 shows that the curves for the blank and the sample were parallel and that three minutes were sufficient to complete the reaction. As a matter of convenience only, an average time of 10 minutes was chosen for each sample and blank, the time being exactly the same for each. All oils were dissolved with cellosolve in a ratio of 1 to 2 γ of oil per 1 λ of solution. The results obtained with six oils of known origin are shown in Table I.

Equal numbers of blanks and samples were run for each oil shown in Table I. The listed iodine numbers are averages of replicates contained in a range which was never wider than $\pm$ 1% of the mean value. The iodine numbers of some oils were found to depend to a large extent on variable factors such as age and the process of separation. The linseed oil was a commercial product which had been on the laboratory shelf for at least 18 months. It was found that samples taken from the upper part of the container gave a lower iodine number than those taken from the lower part. This was interpreted as indicating oxidation near the top

surface. After this observation was made, the oil was mixed thoroughly before sampling. The iodine number of 172 for linseed oil is in excellent agreement with *Earle* and *Milner*[5] who obtained a value of 172.7 with *Hanus* solution. The Triolein was obtained from the laboratories of Procter and Gamble and gave an average iodine number of 81.6 with the standard *Hanus* method performed with samples of 50 to 80 mg of oil. This is lower than the theoretical value of 86 but the discrepancy may well relate to the age and purity of the oil, which are unknown to us. The cottonseed, peanut, and soybean oils were obtained from the Durkee Famous Food Laboratories in Berkeley, California. They were freshly distilled oils that had been placed in open beakers, but, they gave little indication of oxidation since the iodine numbers fell within the ranges reported in the literature. Neo-Fat 3-R is a product of Armour and Company laboratories, containing 40% oleic acid, 60% linoleic acid, and a trace of saturated acid. The iodine number is specified by the suppliers as 140—143 determined by a modification of the *Wijs* method according to *Hoffmann* and *Green*[8]. This material seems to be suitable as a standard for the iodine number method because of the narrow range obtained in the Armour laboratories and because of the relatively fresh condition of the oil. The results reported here are in perfect agreement with those supplied by the manufacturers.

Table I. Iodine Number of Known Oils.

Oil	Oil per Sample γ	Cellosolve λ	*Hanus* Solution λ	Iodine Number	Number of Replicates
Linseed	3.84	2	2	172	6
Triolein	13.40	5	3	82	6
Cottonseed	10.55	5	3	92	3
Peanut	10.15	5	3	88	3
Soybean	10.25	5	3	121	3
Neo-Fat 3-R	3.92	2	2	141	2
Neo-Fat 3-R	1.96	1	2	141	2

Liver Extracts. In order to evaluate the method for application to liver biopsy samples, dry liver tissue* was extracted three times with a 1 : 1 mixture of methanol and ether. The solvent was almost totally evaporated under carbon dioxide and the fat taken up in petroleum ether. It was then dried under carbon dioxide at room temperature, saponified, acidified, and the fatty acids extracted with benzene. Aliquots of $^1/_{10}$ the total extract were drawn into the titration vessel and dried in a vacuum desiccator over paraffin shavings.

* Kindly supplied by Dr. *F. L. Schaffer* of this laboratory.

The amount of fat extracted was not known, but the amount of dry liver tissue originally extracted was known. The results reported in Table II are based on the amount of original liver and do not represent true iodine numbers for the extracted fat. It does serve to evaluate the reproducibility of the method with this type of material. The results listed in Table II show reasonable agreement between replicates. The observed variations are probably due to a lack of complete uniformity of the liver samples since even with homogenizing and drying of the preparation it is difficult to assure that proper relative amounts of the different types of tissue are present in such a sample. It is also possible that the numerous steps required in the extracting and separation process may have been responsible for some of the variations in the results. A sample of sodium stearate was also subjected to the same treatment as the fat in order to show that there was no absorption by a saturated fatty acid. The results were the same as in blank determinations.

Table II.

Dry Liver* per Aliquot γ	Iodine Uptake $\gamma/100\,\gamma$ Original Dry Liver Av. of Duplicates
116.5	4.7
116.3	5.1
286.5	5.7
216	4.8
276	5.5
171	5.4
237	5.7
126	4.6
193	4.5
136	4.8
111.5	4.7
	Mean 5.05 $\pm$ 0.13 standard error

* The weighed portions of dry ground liver were individually subjected to extraction, saponification, etc., as described in the text.

Discussion.

It has always been difficult if not impossible to retain iodine in solutions in very small volumes which have a large surface area. For this reason, iodometric procedures have not been very successful when applied to microgram analysis. The use of a seal in the neck of the tube is here shown to prevent any loss of iodine. This was not true when potassium iodide or starch solution was used as a sealing liquid, since the iodine dissolved in it rapidly and could be lost to the air through the top of the seal. The solubility of iodine in water is so *minute* as to effectively prevent

any iodine vapor pressure on the outside of the water seal. The application of Desicote to the inside of the vessels and to the pipets was found also to be an essential feature of the method inasmuch as many of the operations could not have been performed without it. The general use of Desicote in this type of work is highly desirable and has been recently discussed by *Gilbert*[6].

One critical point in the determination is the addition of *Hanus* solution in accurate quantity. The pipet made for delivery of this material was chosen with so fine a bore that 3 λ of the solution occupied more than 7 cm of the capillary. Delivery was made with the aid of a magnifying glass to locate the meniscus. By this means the reagent could be added with great reproducibility. It is evident from the close agreement of all the determinations that neither was iodine lost nor was there appreciable inaccuracy in the addition of *Hanus* solution. The type of vessel used was admirably suited to the operation since the visual appearance of the color change at the end point was seen very well as compared with the straight tube such as that used by *Schmidt-Nielsen*. It is evident that the procedure here described could be adapted to the determination of iodine number with fractions of lipids obtained at various stages of the analysis of tissues and should have a wide application in the general study of tissue fats.

Summary.

A method is described by which the iodine number may be determined with a reproducibility of $\pm 1\%$ with as little as 1 γ of fat. It was tested by performing 25 determinations on 6 different oils of known iodine number.

By combination with appropriate extraction procedures the method was adapted to determining the iodine number of liver fat in small solid samples.

Zusammenfassung.

Die beschriebene Arbeitsweise ermöglicht die Jodzahlbestimmung an 1 γ Fett oder Öl mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 1\%$. Sie wurde durch 25 Bestimmungen an sechs Ölen mit bekannter Jodzahl überprüft. Mit Hilfe geeigneter Extraktionsverfahren gelang es nach unserer Arbeitsweise, die Jodzahl von Leberfett aus sehr kleinen Gewebsproben zu bestimmen.

Résumé.

Le mode opératoire décrit permet la détermination de l'indice d'iode sur 1 γ de graisse ou d'huile avec une précision relative de $\pm 1\%$. On l'a éprouvé par 25 déterminations sur 6 huiles d'indice d'iode connu. A l'aide d'un procédé d'extraction convenable, on réussit avec notre mode opératoire à déterminer l'indice d'iode de la graisse de foie à partir de très petits échantillons.

References.

[1] *W. Trappe*, Biochem. J., **296**, 180 (1938).
[2] *H. P. Kaufmann*, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin, 1935.
[3] *J. O. Ralls*, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 121 (1934).
[4] *K. Schmidt-Nielsen*, C. r. Lab. Carlsberg, Ser. Chim., **25**, 87 (1944).
[5] *F. R. Earle* and *R. T. Milner*, Oil and Soap, **16**, 69 (1939).
[6] *P. T. Gilbert*, Jr., Science, **114**, 637 (1951).
[7] *P. L. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.
[8] *H. D. Hoffman* and *C. E. Green*, Oil and Soap, **19**, 236 (1939).
[9] See also staff report in this issue, page 319.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Aachen und der Medizinischen Klinik der Universität Köln.

Beiträge zur Methylimidbestimmung.

1. Mitteilung:

Die Waschflüssigkeit als Minus- und Plusfehlerquelle der Mikro-Methylimid- (und Methoxyl-) Bestimmung.

Von

Fr. Franzen, W. Hegemann und W. Disse.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. März 1952.)

Die von *Herzig* und *Meyer*[1] als Makro-Verfahren angegebene Methylimid-Bestimmung wurde von *Pregl*[2] zu einer mikroanalytischen Methode weiterentwickelt. Der diesem Verfahren zugrunde liegende Reaktionsablauf ist bekanntlich folgender:

$$R{=}N{-}CH_3 + HJ \rightarrow R{=}N(CH_3)(H)(J) \rightarrow R{=}N{-}H + CH_3J.$$

Das aus der quaternären Ammoniumverbindung abgespaltene Methyljodid wird in einer geeigneten Vorlage aufgefangen und gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt.

Zu diesem Zweck legten die vorgenannten Autoren[1, 2] in Analogie zu *Zeisels*[3] Methoxylbestimmung eine alkoholische Silbernitratlösung vor, mit der das im Kohlendioxydstrom zugeführte Methyljodid das Doppelsalz $AgJ \cdot AgNO_3$ bildet; nach entsprechender Behandlung wird das Silberjodid gravimetrisch bestimmt. Eine Ermittlung des gebildeten Methyljodids ist auch durch Rücktitration des unverbrauchten Silbernitrates[4, 5] mittels Kaliumrhodanid möglich. Bei Verwendung einer Silbernitratvorlage stört jedoch der in der käuflichen Jodwasserstoffsäure stets vorhandene Schwefelwasserstoff durch Silbersulfidbildung, weshalb zur Absorption von Schwefelwasserstoff an Stelle einer Phosphorsuspension Cadmiumsulfat als Waschflüssigkeit vorgeschlagen wurde[6, 7]. Bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen, z. B.

Thiomethylverbindungen, die bei der Methylimidbestimmung Schwefelwasserstoff bilden, reicht auch höher konzentrierte Cadmiumsulfat-Waschflüssigkeit nicht aus[8], so daß hierfür jedenfalls eine andere Vorlage gewählt werden muß. Das maßanalytische Verfahren nach *Vieböck* und *Brecher*[9], das als Vorlage Brom in einem Essigsäure-Acetat-Gemisch verwendet, bietet neben besserer Handlichkeit den Vorteil der Unempfindlichkeit gegenüber Schwefel- und Phosphorwasserstoffverunreinigungen; vor allem aber führt die bei dieser Vorlage gegebene Umsetzung zwischen den Reaktionspartnern zu größerer Genauigkeit bei der Bestimmung des gebildeten Methyljodids und ermöglicht eine Verkleinerung der Substanzeinwaage; wie nämlich aus folgendem Reaktionsablauf ersichtlich ist, entsprechen einem Jodalkyl 6 Atome Jod.

$$CH_3J + Br_2 \rightarrow CH_3Br + JBr,$$
$$JBr + 3\,H_2O + 2\,Br_2 \rightarrow HJO_3 + 5\,HBr,$$
$$HJO_3 + 5\,HJ \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Es ist daher verständlich, daß die Pyridinvorlage nach *Kirpal* und *Bühn*[10], die *Lieb*[11] der mikroanalytischen Erfassung von Methyljodid angepaßt hatte, heute in der Praxis weniger Verwendung findet; hierbei wird das entstandene Pyridin-Jodmethylat entweder mit eingestellter Silbernitratlösung titriert[10] oder nach Versetzen mit einer bekannten Menge Silbernitrat durch Rücktitration mit Kaliumrhodanid bestimmt[12].

Bei dem Versuch, Kreatin und Kreatinin mit Hilfe des Methylimidverfahrens zu bestimmen, stießen wir trotz Einhaltung der in der neuesten Literatur angegebenen Arbeitsvorschriften auf große Schwierigkeiten, die für uns der Anlaß zu experimentellen Untersuchungen über die Fehlerquellen der Mikro-Methylimidbestimmung waren.

Bei den mit Kreatin und Kreatinin (Merck) durchgeführten Analysen verwendeten wir das von *Friedrich*[13] modifizierte Gerät. Zu der eingewogenen Substanz gaben wir etwa die zehnfache Menge Ammoniumjodid p. a. sowie 2 ml frisch regenerierte Jodwasserstoffsäure p. a. ($d = 1{,}7$). Als Waschflüssigkeit wählten wir nach *Friedrich*[14] eine 5%ige wäßrige Natriumthiosulfatlösung, der man auf Vorschlag von *Slotta* und *Haberland*[15] 0,5% Natriumkarbonat zusetzt. Die nach *Vieböck* und *Brecher*[9] mit 3 bis 4 ml Essigsäure-Acetat-Gemisch und drei Tropfen Brom beschickte Vorlage wurde nach Beendigung jeder Destillation mit n/50 Natriumthiosulfat titriert. Als Heizbad benutzten wir *Wood*sches Metall, das im Gegensatz zu dem empfohlenen Kupferoxyd eine vorzügliche Wärmeübertragung und damit verläßliche Kontrolle der Kölbchen-Innentemperatur ermöglicht. Die Bestimmung selbst wurde in der Weise durchgeführt, daß wir nach vollständiger Abdestillation der Jodwasserstoffsäure das *Wood*-Bad auf 360° weiter erhitzten; diese Temperatur wurde für die erste Destillation 45 Min., für jede weitere 30 Min. beibehalten. Nach Beendigung jeder Destillation wurde noch 10 Min. mit Kohlendioxyd nachgespült, um das ganze System vor Öffnen des Gerätes methyljodidfrei zu haben und anderseits alles im Wasser der Waschflüssigkeit gelöste Jodmethyl vollkommen in die Vorlage überzutreiben.

Das Ergebnis solcher an Kreatin und Kreatinin durchgeführter Methylimidbestimmungen war enttäuschend; trotz größter Sorgfalt erzielten wir lediglich eine Ausbeute von 60 bis 67%. Wir änderten deshalb stufenweise die Versuchsbedingungen, um quantitative Ergebnisse zu erreichen. So verlängerten wir zunächst die Dauer[16] der einzelnen Destillationen, indem wir nach Erreichen von 360° bis zu 90 Min. diese Temperatur beibehielten. Um den Effekt einer

wiederholten Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die im Kölbchen noch befindliche Substanz zu prüfen, führten wir sodann Analysen mit je sechs Destillationen[16] durch. Nachdem wir von vorneherein nach Angabe *Friedrichs*[14] mit frisch zubereiteter Jodwasserstoffsäure gearbeitet hatten, verwendeten wir auch die von verschiedenen Autoren[17, 7] empfohlene Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,95, erzielten aber bei diesen wie bei den übrigen vorausgehenden Maßnahmen keine besseren Analysenergebnisse. Auch bei Zugabe von Katalysatoren, z. B. Goldchlorid[7, 19] oder Platinchlorid, blieb die Differenz zwischen eingewogenem und ermitteltem Methyl die gleiche. Ferner prüften wir den Einfluß von Lösungsmitteln, auf deren Verwendung wir zunächst verzichtet hatten, weil sich Kreatin und Kreatinin in Jodwasserstoffsäure schon bei Zimmertemperatur lösen; da verschiedene Autoren[19, 20, 15] jedoch eine vorausgehende Lösung der zu bestimmenden Substanz als allgemeine Vorsichtsmaßnahme empfehlen, verwendeten wir bei weiteren Methylimidbestimmungen Phenol und Essigsäureanhydrid; eine Verbesserung der Ergebnisse war auch hierbei nicht zu beobachten. Um schließlich festzustellen, ob von seiten des Kreatins und Kreatinins ein besonderes Verhalten vorliege, führten wir Methylimidbestimmungen an Atropin, Vomicin, Antipyrin, Monomethylanilin und Theobromin durch. Das Ergebnis war praktisch das gleiche wie bei Kreatin und Kreatinin.

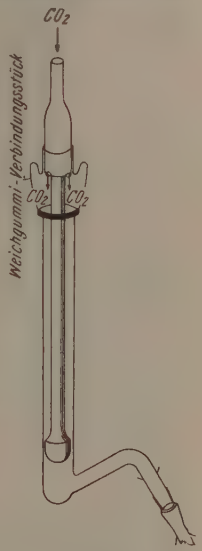

Abb. 1.

Die Erfolglosigkeit dieser Maßnahmen legte nahe, von der Analyse methylimidhaltiger Verbindungen vorerst Abstand zu nehmen und an Hand von Jodmethyleinwaagen den Analysengang einer aufgegliederten Untersuchung zu unterziehen. Zu diesem Zweck trennten wir das von *Friedrich*[13, 14] modifizierte Methylimidgerät unter Einfügung von Schliffen in drei Teile: Wäscher mit Einleitungsrohr, Mittelstück und Siedekölbchen. Diese Maßnahme ermöglicht es, den mengenmäßigen Durchtritt des Jodmethyls durch jeden der drei Geräteteile getrennt zu verfolgen. Das Jodmethyl wurde mit Rücksicht auf seine große Flüchtigkeit in kleine, dünnwandige Phiolen* eingewogen. Um diese flüchtige Substanz in den jeweiligen Geräteteil quantitativ einzuführen, wurde die Phiole in eine eigens dazu gefertigte Zertrümmerungsvorrichtung

* Als Phiolen verwendet man ganz fein ausgezogene Kapillaren; in diese saugt sich das flüssige Jodmethyl spontan ein; die Enden solcher Kapillaren lassen sich in der Bunsenflamme augenblicklich zuschmelzen; man gibt diesen Kapillaren zweckmäßig Hufeisen- oder Haarnadelform; indem man das Jodmethyl auch genügend weit von den beiden zu verschließenden Enden entfernt hält, vermeidet man sicher eine thermische Dissoziation des Jodmethyls. Von einem gewichtsmäßig störenden Luftgehalt solcher Jodmethylphiolen kann deshalb nicht gesprochen werden, weil dieser unter 1 γ liegt. Die Brauchbarkeit solcher Phioleneinwaagen wurde in entsprechenden Vorversuchen erprobt.

(Abb. 1) gebracht und mittels eines Glasstempels in bereits fließendem Kohlendioxydstrom vollständig zerdrückt. Das Jodmethyl wurde nach Passage des jeweiligen Geräteteils in einer mit Essigsäure-Acetat-Gemisch und drei Tropfen Brom beschickten Vorlage aufgefangen und als Jod bestimmt. Dies geschah wägetitrimetrisch mit n/50 Natriumthiosulfat. Um ein Höchstmaß an Genauigkeit zu erreichen, wurde die Wägung auf den luftleeren Raum reduziert, d. h. das scheinbare Gewicht mit $[1 + 0{,}0012 \cdot (1/s - 1/s')]$ multipliziert[21]. Der Titer der Thiosulfatlösung wurde in regelmäßigen Zeitabständen ebenfalls wägetitrimetrisch unter Reduktion der Wägung auf den luftleeren Raum kontrolliert.

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich nun mit der Frage, inwieweit die Waschflüssigkeit als Minus- oder Plusfehlerquelle bei der Mikro-Methylimid- (und Methoxyl-) Bestimmung in Betracht kommt. Die Aufgabe der Waschflüssigkeit besteht ja darin, einerseits den Kohlendioxydstrom von mitgerissenen Jodwasserstoff-, Jod- und Schwefelwasserstoffdämpfen zu reinigen, anderseits das mitgeführte Jodmethyl quantitativ durchtreten zu lassen. Wie bereits eingangs erwähnt, ist die heute allgemein übliche Vorlage nach *Vieböck* und *Brecher*[9] gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich; außerdem setzt sich Jodmethyl mit Schwefelwasserstoff nicht um[6], so daß wir diesen bei unseren experimentellen Untersuchungen außer acht lassen konnten. Anders verhält es sich bezüglich mitgerissener Jodwasserstoff- und Joddämpfe, welche bei mangelhafter Absorption in der Waschflüssigkeit eine Plusfehlerquelle der Methode darstellen; durch Umsetzung mit dem Brom der Vorlage liefern sie in gleicher Weise Jodsäure wie die Reaktion zwischen Jodmethyl und Brom. Über die erstaunliche Größenordnung dieses Fehlers, der von der Qualität der verwendeten Jodwasserstoffsäure, dem Auftreten von Siedeverzügen, der Temperatur des Heizbades, der Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes und der Temperatur des Mittelstückbades* abhängig ist, orientiert man sich zweckmäßig in Blindversuchen. Andrerseits wird die Waschflüssigkeit zu einer Minusfehlerquelle der Methode, wenn sie mit dem durchtretenden Jodmethyl in irgendeiner Weise reagiert.

Als Waschflüssigkeiten sind in der Literatur eine ganze Reihe von Substanzen angegeben. Das Verhalten dieser sowie der von uns neu angegebenen Verbindungen hinsichtlich der vorgenannten Fehlerquellen wurde mit folgender Versuchsanordnung überprüft:

1. Das Verhalten einer Waschflüssigkeit gegenüber dem im Kohlendioxydstrom mitgeführten Jodmethyl prüften wir, indem wir Phiolenzertrümmerungsgerät, Wäscher und Vorlage hintereinander schalteten; in Phiolen eingewogene

* *A. Friedrich*[13, 14] empfiehlt, das U-förmige Mittelstück des von ihm angegebenen Methylimidgerätes in eine Kristallisierschale mit gut warmem Wasser zu tauchen, um die Kondensation von Alkyljodid zu verhindern.

Mengen von Jodmethyl wurden vorgelegt, und der mengenmäßige Durchtritt von Methyljodid an Hand des Titrationsergebnisses der Vorlage bestimmt.

2. Inwieweit die jeweilige Waschflüssigkeit zur Eliminierung von im Kohlendioxydstrom mitgeführtem Jod in der Lage ist, prüften wir, indem wir Siedekölbchen, Waschvorrichtung und Vorlage hintereinander schalteten; in das Siedekölbchen wurden 300 mg resublimierten Jods eingetragen, dieses verdampft und mit dem Kohlendioxydstrom durch die gewählte Anordnung geleitet; die Absorptionsfähigkeit der jeweiligen Waschflüssigkeit für Jod beurteilten wir nach dem Titrationsergebnis der Vorlage.

3. Inwieweit die verwendete Waschflüssigkeit zur Eliminierung von im Kohlendioxydstrom mitgeführter, d. h. ins Mittelstück nicht abdestillierter Jodwasserstoffsäure in der Lage ist, prüften wir, indem wir Siedekölbchen, Mittelstück, Wäscher und Vorlage hintereinander schalteten; indem wir in das Siedekölbchen lediglich 2 ml frisch regenerierte Jodwasserstoffsäure p. a. ($d = 1{,}7$) und zur Vermeidung von Siedeverzügen zwei kleine Platintetraeder gaben, führten wir Blindversuche durch, welche wir bezüglich Dauer und Temperatur den Substanzbestimmungen völlig analog hielten; die Absorptionsfähigkeit der jeweiligen Waschflüssigkeit für mitgeführten Jodwasserstoff beurteilten wir nach dem Titrationsergebnis der Vorlage.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in nachfolgender Tabelle 1 zusammengestellt. Die Frage des Jodmethyldurchtritts und der Jodabsorption wurde unter Verwendung je eines Wäschers, die der Jodwasserstoffeliminierung (als Blindversuch nach Art einer ersten Destillation der Methylimidbestimmung) unter Verwendung von einem und zwei Wäschern geprüft. Die Menge der jeweils untersuchten Waschflüssigkeit richtete sich nach der Arbeitsvorschrift des betreffenden Autors; lagen keine präzisen ml-Angaben vor, wurden aus grundsätzlichen Vergleichsgründen 4 ml Waschflüssigkeit vorgelegt.

Zum besseren Verständnis der Tabelle 1 seien die wichtigsten Untersuchungsergebnisse kurz erläutert. Da es sich beim Jodmethyl um das eigentliche Reaktionsprodukt der Methylimid- und Methoxylbestimmung handelt, interessiert dessen mengenmäßiger Durchtritt an erster Stelle. Es ist augenfällig, daß alle Waschflüssigkeiten, die Thiosulfat enthalten, durchperlendes Jodmethyl teilweise zurückhalten. Die Frage, ob Jodmethyl hierbei physikalisch oder chemisch gebunden wird, läßt sich leicht durch den einfachen Vergleich mit bidest. Wasser als Waschflüssigkeit entscheiden. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, werden in zweistündiger Versuchsdauer von einfachem Wasser (4 ml) nur 0,17% Jodmethyl zurückgehalten; diese minimale Menge läßt sich am Schluß der Bestimmung durch einen lebhaften Kohlendioxydstrom in 10 Min. vollkommen in die Vorlage übertreiben (Tabelle 1, Versuch Nr. 2 mit 8 ml H_2O). Verwendet man dagegen eine gleiche Menge (4 ml) 5%iger Thiosulfatlösung[14] als Waschflüssigkeit, so werden 36% des durchperlenden Jodmethyls zurückgehalten, die sich auch durch einen noch so lebhaften und langdauernden Kohlendioxydstrom nicht mehr in die Vorlage übertreiben lassen; es handelt sich offenbar um eine chemische Bindung des Jod-

Tabelle 1. Das Verhalten einer Reihe von für die Methoxyl- und Methylimidbestimmung angegebenen Waschflüssigkeiten in Bezug auf den quantitativen Durchtritt von Jodmethyl sowie die Jod- und Jodwasserstoffabsorption.

Waschflüssigkeit		CH_3J-Durchtritt				J_2-Absorption		HJ-Absorption				
									Verbrauch n/50 $Na_2S_2O_3$ in g			
									1. Wäscher		2. Wäscher	
Art	Menge ml	Einwaage mg	Gefunden mg	Gefunden %	Mittel %	vorgelegte mg J_2	n/50 $Na_2S_2O_3$	vorgelegte ml HJ	Einzelw.	Mittel	Einzelw.	Mittel
Aqua bidest. ohne Nachperlen	4	3,360 2,903	3,351 2,901	99,73 99,94	99,83	—	—	2	0,0216 0,0258 0,0230	0,0234	0,020 0,022 0,019	0,021
Aqua bidest. mit Nachperlen	8	3,626 4,342	3,626 4,342	100 100	100	—	—	—	—	—	—	—
5% $Na_2S_2O_3$ } [14, 8, 22] 0,5% Na_2CO_3 }	4	1,421 2,809	0,904 1,812	63,65 64,51	**64,08**	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0216 0,0192 0,0230	0,0212	0,0186 0,0206 0,0154	0,0183
1,5% $Na_2S_2O_3$ } [15] 0,5% Na_2CO_3 }	4	1,977 0,978	1,508 0,749	76,29 76,62	**76,45**	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0216 0,0202 0,0212	0,021	0,0172 0,0196 0,0168	0,0178
40% $Na_2S_2O_3$ [23]	1	2,469 1,313 2,836	2,311 1,224 2,674	93,63 93,25 94,29	**93,72**	—	—	2	0,0195 0,0206 0,0221	0,0207	0,0191 0,0103 0,0124	0,0137
10% $Na_2S_2O_3$ } [24] 10% $CdSO_4$ }	4	0,600 0,803	0,576 0,771	96,05 95,99	**96,02**	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0198 0,0211 0,0220	0,0209	0,015 0,017 0,018	0,017
5% $Na_2S_2O_3$ } [25] 5% $CdSO_4$ }	4	2,236 2,117	2,125 1,996	95,04 94,29	**94,66**	—	—	—	—	—	—	—
5% $Na_2S_2O_3$ in gesätt. NaCl-Lösung [23]	1	3,321 3,602 2,132 2,060 1,962	3,305 3,588 2,113 2,057 1,955	99,52 99,61 99,14 99,89 99,67	**99,56**	—	—	—	—	—	—	—

5% $Na_2S_2O_3$ in gesätt. NaCl-Lösung[23]	4	4,838 4,488	4,638 4,343	95,87 96,78	**96,32**	—	—	—	—	—	—	—
5% $CdSO_4$[6, 7]	4	1,452 2,121	1,452 2,122	100 100,05	100,02	—	—	2	0,024 0,029 0,0264	0,0264	0,019 0,0213 0,0206	0,0203
5% Na_2CO_3	4	2,226 2,800	2,225 2,800	99,98 100	99,99	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0246 0,0214 0,0198	0,0213	0,021 0,0196 0,0204	0,0203
5% $NaHCO_3$	4	0,868 0,640	0,868 0,640	100 100	100	—	—	2	0,0196 0,0226 0,0206	0,0209	0,0162 0,0198 0,0179	0,0179
Phosphor in Aqua bidest.[3, 1, 2]	4	0,915 1,193	0,914 1,194	99,97 100,04	100,01	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0212 0,0222 0,0232	0,0222	0,0192 0,0206 0,0189	0,0197
Phosphor in 10% $Na_2S_2O_3$ / 10% $CdSO_4$[24]	4	3,321 2,615	3,189 2,511	96,02 96,04	**96,03**	—	—	—	—	—	—	—
10% Natriumantimonyltartrat[26]	4	1,524 1,550	1,523 1,550	99,98 100	99,99	300	0,0 0,0 0,0	2	0,021 0,0198 0,0223	0,021	0,0156 0,0166 0,0178	0,017
5% $NH_2OH \cdot HCl$ (+ Na_2CO_3)[26]	4	2,231 2,251	2,231 2,252	100 100,03	100,01	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0234 0,0262 0,0228	0,0241	0,0191 0,0184 0,0172	0,018
5% l-Ascorbinsäure[27]	4	1,343 3,172	1,342 3,172	99,96 100	99,98	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0264 0,0282 0,0226	0,0257	0,0198 0,0184 0,0219	0,02
5% N_2H_4	4	2,291 2,420	2,290 2,421	99,98 100,03	100	300	0,0 0,0 0,0	2	0,0231 0,0224 0,0241	0,0232	0,0196 0,0182 0,0201	0,0193

methyls in der Waschflüssigkeit. Natriumthiosulfat reagiert[28] in der Tat mit Methyljodid unter Bildung von Natriumthiosulfatmethylester und Natriumjodid.

$$Na_2S_2O_3 + CH_3J \rightarrow NaS_2O_3 \cdot CH_3 + NaJ.$$

Das Ausmaß dieser Umsetzung erwies sich abhängig von Konzentration, Menge und Temperatur* der vorgelegten Thiosulfatlösung sowie von der Anwesenheit bestimmter ionisierter Verbindungen (z. B. Cadmiumsulfat oder Natriumchlorid). Während eine 5%ige Thiosulfat-Waschflüssigkeit 36% des durchperlenden Jodmethyls bindet, beträgt das Defizit bei einer 1,5%igen Lösung[15] 23,5%, bei einer 40%igen Lösung[23] 6,3%. Verwendet man eine 10%ige Thiosulfat- und 10%ige Cadmiumsulfatlösung zu gleichen Teilen[24] (insgesamt 4 ml), so werden nur 4% des durchtretenden Jodmethyls gebunden. Als besonders interessant erwies sich die Untersuchung von 5%igem Thiosulfat in gesättigter Kochsalzlösung[23]; während bei Vorlegen von 1 ml nur 0,44% des eingewogenen Jodmethyls zurückgehalten wurden, betrug das Defizit bei Verwendung von 4 ml solcher Waschflüssigkeit 3,7%. Weitere Beispiele und Gegenüberstellungen sind aus der Tabelle ersichtlich.

Die besprochenen Analysenergebnisse besagen, daß Natriumthiosulfat als Waschflüssigkeit für die Methylimid- und Methoxylbestimmung grundsätzlich ungeeignet ist; durch seine Umsetzung mit dem Jodmethyl, auf dessen Bildung und quantitativer Erfassung das ganze Verfahren fußt, stellt es eine schwerwiegende Minusfehlerquelle der Methode dar.

Mit diesem Untersuchungsbefund war auch die Hauptursache unserer bei weitem nicht quantitativen Methylimidanalysen, von denen eingangs berichtet wurde, aufgefunden.

Der Zweck, dem Thiosulfat als Waschmittel dienen sollte, ist die Eliminierung von Jod aus dem Kohlendioxydstrom zur Vermeidung von Plusfehlern. Dieses Jod stammt einmal aus der leicht zersetzlichen Jodwasserstoffsäure**, zum anderen aus dem bei der Methylimidbestimmung zuzugebenden Ammoniumjodid, welches bei etwa 190° thermisch zu dissoziieren beginnt. Zur Absorption von im Kohlendioxydstrom mitgeführtem Jod eignet sich aber eine ganze Reihe von Substanzen, die, ohne sich mit Jodmethyl umzusetzen, Jod auch bei extremer Belastung vollkommen absorbieren. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, handelt es sich

* Diesbezügliche Beleganalysen wurden in Tabelle 1 nicht aufgeführt, weil man praktisch bei Zimmertemperatur (18—20°) arbeitet und übliche Abweichungen hiervon für die genannte Umsetzung noch keine Rolle spielen.

** Bei der Methylimidbestimmung besonders aus jenem letzten Rest Jodwasserstoffsäure, der in Abhängigkeit von der Länge des Siederohres immer wieder destilliert und rückfließt und mit steigender Temperatur thermisch dissoziiert.

beispielsweise um eine Suspension von rotem Phosphor* in Wasser, um wassergelöstes Natriumantimonyltartrat (10%ig)[26], Hydroxylamin (5%ige, mit Soda alkalisierte Lösung des Chlorhydrates)[26], l-Ascorbinsäure (5%ig)[27] oder Hydrazin (5%ig). Da Jod im Kohlendioxydstrom der Methoxyl- und (in wesentlich größeren Mengen) der Methylimidbestimmung regelmäßig vorkommt (erkennbar an den intensiv violett gefärbten Dämpfen des Siederohres sowie dem in geringer Menge im Knie des Siederohres in graphitähnlichen, grauschwarzen Plättchen sichtbaren Sublimat, aber auch analytisch nachweisbar), ist zur Vermeidung unkontrollierbarer Plusfehler die Verwendung eines der vorstehenden Reduktionsmittel als Waschflüssigkeit grundsätzlich geboten.

Im Gegensatz zu der leichten und sicheren Eliminierung von Jod bereitet die Absorption des im Kohlendioxydstrom mitgeführten Jodwasserstoffes, der mengenmäßig in ungleich größerem Ausmaß als Jod zu einer Plusfehlerquelle der Methode werden kann, etwas größere Schwierigkeiten. Hierüber kann man sich an Hand von völlig analogen Blindversuchen, bei denen man lediglich 2 ml frisch regenerierte Jodwasserstoffsäure (und zur Vermeidung von Siedeverzügen 2 Platintetraeder) ins Erhitzungskölbchen gibt, eingehend orientieren.

Zur Vermeidung eines unnötig großen Blindwertes ist es zunächst wichtig, das Siedekölbchen nicht zu stark zu erhitzen, also für die Methoxylbestimmung die Jodwasserstoffsäure bei 130—135° (Temperatur des *Wood*-Bades) in ruhigem Sieden zu halten; bei der Methylimidbestimmung erweist es sich zudem als zweckmäßig, den Kohlendioxydstrom für die Zeit der Destillation ins Mittelstück ganz langsam zu stellen. Die Jodwasserstoffsäure soll in fünf bis sieben Minuten überdestilliert sein; dazu muß das Siedekölbchen vollkommen in das *Wood*-Bad eingetaucht werden, was für eine Gleichsetzung von Kölbcheninnen- zu gemessener Kölbchenaußentemperatur von grundsätzlicher Bedeutung ist. Die Erwärmung des Mittelstückes[21] auf 60—70° erfolgt zweckmäßig erst nach vollkommener Abdestillation der Jodwasserstoffsäure aus dem Siedekölbchen. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt einen auszugsweisen Überblick bestimmungsanaloger Blindversuche (als 1. Destil-

* Entgegen der von *Friedrich*[29, 14] und *Haas*[30] gemachten Angabe, daß sich eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor bei Zimmertemperatur zu langsam mit Jod umsetze, konnten wir auch bei belastender Anordnung feststellen, daß die von *Zeisel*[3] für die Methoxyl- sowie von *Herzig* und *Meyer*[1] für die Methylimidbestimmung angegebene Phosphorsuspension unter den bei diesen Verfahren vorliegenden Bedingungen Jod vollständig aus dem Kohlendioxydstrom eliminiert. *Friedrich*s Angabe stützte sich auf Reagensglasversuche[29], bei welchen die besprochene Reaktion zu ihrem quantitativen Verlauf tatsächlich einige Sekunden benötigt. Wie in der vorliegenden Mitteilung weiter gezeigt wird, beruht der geringe Blindwert nicht auf mangelhafter Jod-, sondern auf unvollständiger Jodwasserstoffabsorption. — Die Verwendung einer Phosphorsuspension als Waschflüssigkeit ist nur insofern unhandlich, als der Phosphor einer entsprechenden Vorbehandlung bedarf und anderseits bei zu dichter Suspension leicht das Einführungsröhrchen in den Wäscher verstopfen kann.

lation einer Methylimidbestimmung) unter Verwendung von keinem, einem, zwei und drei Waschgefäßen, die jeweils mit 2 ml Waschflüssigkeit (bidest. Wasser bzw. gelöster l-Ascorbinsäure) beschickt waren.

Tabelle 2. Die Abhängigkeit des Methylimidblindwertes von der Menge verwendeter Waschflüssigkeit (bidest. Wasser bzw. gelöster l-Ascorbinsäure) und der Anzahl der Waschgefäße.

Siedekölbchen	Waschvorrichtung		g Verbrauch an n/50 $Na_2S_2O_3$
	Anzahl der Wäscher	Waschflüssigkeit	
2 ml HJ p. a. ($d = 1{,}7$)	—	—	0,903 0,748
„	1	2 ml Aqua bidest.	0,025 0,027
„	1	4 ml Aqua bidest.	0,023 0,024
„	2	1.: 2 ml Aqua bidest. 2.: 2 ml Aqua bidest.	0,019 0,021
„	2	1.: 2 ml Ascorbins. (5%) 2.: 2 ml Aqua bidest.	0,018 0,016
„	3	1.: 2 ml Ascorbins. (5%) 2.: 2 ml Aqua bidest. 3.: 2 ml Aqua bidest.	0,007 0,0095

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, verringert sich die Größenordnung nicht absorbierten Jodwasserstoffs mit der Anzahl der Wäscher* bzw. der ml-Menge eingefüllter Waschflüssigkeit**.

Es scheint nun naheliegend, den in den Wäscher übergehenden Jodwasserstoff durch Einfüllen eines wirksamen Oxydationsmittels (Wasserstoffperoxyd, Cer-IV-sulfat, Kaliumpermanganat) aus dem Kohlendioxydstrom zu entfernen. Das dabei in entsprechenden Mengen entstehende Jod würde zum Teil durch den fortdauernden Kohlendioxydstrom wieder ausgetrieben und müßte im 2. Wäscher durch eines der bewährten Jodreduktionsmittel (s. vorher) gebunden werden; hierbei aber würde erneut Jodwasserstoff entstehen. In der Tat liefern Waschflüssigkeiten (Tabelle 3), welche im 1. Wäscher ein Oxydations-, im 2. Waschgefäß ein Reduktionsmittel enthalten, hinsichtlich der Eliminierung kleinster Jodwasserstoffmengen keine besseren Resultate als einfaches bidest. Wasser.

* Durch Verwenden von zwei Waschgefäßen wird der Jodwasserstoff-Partialdruck besser „gestuft", was den Blindwert auch bei weniger vorsichtigem Experimentieren leichter konstant hält.

** Da bei diesen Analysen stets frisch regenerierte Jodwasserstoffsäure verwendet und kein Ammoniumjodid (zur Methylimidbestimmung) hinzugegeben wurde, fiel weniger Jod an, weshalb der Unterschied zwischen einfachem bidest. Wasser und in Wasser gelöster Ascorbinsäure beim Blindversuch nicht so sehr in Erscheinung tritt.

Tabelle 3. Methylimidblindwerte (im Siedekölbchen lediglich 2 ml Jodwasserstoffsäure und zwei Platintetraeder) bei Verwendung eines Oxydations- (1. Wäscher) und eines Reduktionsmittels (2. Wäscher) als Waschflüssigkeit.

Siedekölbchen	Waschvorrichtung		g Verbrauch an n/50 $Na_2S_2O_3$
	1. Wäscher	2. Wäscher	
2 ml HJ p. a. (d = 1,7)	2 ml H_2O_2 (3%)	2 ml Ascorbins. (5%)	0,019 0,016
„	2 ml $Ce(SO_4)_2$ (5%)	2 ml Ascorbins. (5%)	0,018 0,018
„	2 ml $KMnO_4$ (5%)	2 ml Ascorbins. (5%)	0,015 0,019

Angesichts der sehr guten Wasserlöslichkeit der Halogenwasserstoffe sollte man eigentlich erwarten, daß der zunächst bis zum Beginn der Destillation des azeotropen Gemisches (127°) vorwiegend aus dem Siedekölbchen entweichende Jodwasserstoff sowie alle während ihrer Destillation im Mittelstück nicht kondensierte Jodwasserstoffsäure vom Wasser der Waschflüssigkeit vollkommen aufgenommen würden; dies ist aber auch unter sorgfältigster Gleichhaltung aller Versuchsfaktoren (Temperatur des Erhitzungs- und Mittelstückbades, Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes, Vermeidung von Siedeverzügen durch Platintetraeder, Dauer der Destillation) nicht der Fall. Eine Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure durch flüchtige Jodverbindungen als mögliche Ursache der in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegebenen Blindwerte ist insofern unwahrscheinlich, als man auch durch wiederholtes vorheriges Überdestillieren der Jodwasserstoffsäure diesen geringen Plusfehler nicht beseitigen kann. Er ist ebenfalls nicht durch vorhandenes oder gebildetes Jod erklärt, da man ihn durch Vorlegen eines wirksamen Reduktionsmittels nicht behebt; zudem tritt er bereits bei Temperaturen auf, bei welchen die überdestillierende Jodwasserstoffsäure thermisch noch nicht dissoziiert.

Auf die zahlreichen Modellversuche, die zur Klärung der Frage des Blindwertes durchgeführt wurden, kann hier nicht näher eingegangen werden. Als Ergebnis sei lediglich bemerkt, daß der geringe Titrationswert der Vorlage, welchen man regelmäßig beim Erhitzen (Methoxylbestimmung) bzw. Überdestillieren der Jodwasserstoffsäure (Methylimidbestimmung) erhält, auf nicht absorbierten Jodwasserstoff zurückzuführen und durch folgende Faktoren bedingt ist: 1. Partialdruck des Jodwasserstoffs in Siedekölbchen, Mittelstück und Waschflüssigkeit; 2. Austreibbarkeit des im Wasser der Waschflüssigkeit gelösten Jodwasserstoffs durch das dauernd durchströmende Kohlendioxyd; 3. Bildung eines Aerosols.

Wie aus den Tabellen 1 bis 3 hervorgeht, beträgt der durch unzureichende Jodwasserstoffabsorption bedingte Plusfehler bei Verwendung von 4 ml Waschflüssigkeit, verteilt auf zwei Wäscher*, im Mittel 0,017—0,019 g** n/50 Thiosulfat. Er ist relativ konstant. Auf die Bestimmung einer methylimidhaltigen Substanz bezogen, würde dieser Plusfehler bei einer Einwaage von 5 mg Kreatin 0,16%, bei 5 mg Theobromin 0,11%, bei 5 mg Atropin 0,36% ausmachen. Für eine Mikroanalyse ist es wünschenswert, diesen Fehler auszuschalten. Das ist einmal auf rein rechnerischem Wege möglich; da der Blindwert unter Konstanthaltung der Versuchsbedingungen (Temperatur des *Wood*- und Mittelstückbades, Destillationsdauer und Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes) stets in der gleichen Größenordnung liegt, subtrahiert man ihn ebenso vom Titrationswert einer durchgeführten Analyse, wie dies für den sog. „Vorlagenleerwert"*** bei Mikro-Methoxyl- und -Methylimid-Bestimmungen erforderlich ist. Zum anderen ist es möglich, diesen Blindwert durch eine Vorbehandlung der Jodwasserstoffsäure unter die Grenze der jodometrischen Nachweisbarkeit herabzudrücken; hierzu erwärmt man die ins Siedekölbchen eingefüllte Jodwasserstoffsäure unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd (am besten mit Hilfe einer Siedekapillare) 10 Min. auf 55 bis 65°[31]; dabei entweicht so viel Jodwasserstoff, daß beim anschließend durchgeführten Blindversuch kein Plusfehler mehr nachweisbar ist. Die Befürchtung, daß die Jodwasserstoffsäure hierbei eine störende Konzentrationseinbuße erleide, konnte durch Analysen mit methylimidhaltigen Verbindungen entkräftet werden. Darüber soll später noch berichtet werden.

Zusammenfassung.

Das in neueren und neuesten Arbeitsvorschriften als Waschflüssigkeit für die Methoxyl- und Methylimidbestimmung empfohlene Natriumthiosulfat ist hierzu grundsätzlich ungeeignet, da es sich mit Jodmethyl unter Bildung von Natriumthiosulfat-Methylester und Natriumjodid um-

* S. Anmerkung S. 286.

** Dieser Wert bezieht sich auf die erste Destillation einer Methylimidbestimmung; bei der zweiten und dritten Destillation beträgt er jeweils nur zwei Drittel des vorausgegangenen; bei der Methoxylbestimmung hat er die gleiche Größenordnung, vorausgesetzt, daß man genügend Waschflüssigkeit vorlegt und die Jodwasserstoffsäure in ruhigem Sieden hält.

*** Unter dem „Vorlagenleerwert" sei diejenige Menge n/50 Thiosulfat verstanden, die bei Titration einer noch zu keiner Bestimmung verwendeten Vorlage (drei Tropfen Brom in 4 ml Eisessig-Acetat) verbraucht wird; er wird verursacht durch regelmäßige, geringgradige Jodverunreinigung des verwendeten Broms; bei Zugabe von drei Tropfen Brom p. a. (Merck) schwankte unser Vorlagenleerwert zwischen 0,025— 0,03 g n/50 Thiosulfat.

setzt. Das hierdurch bedingte, in Abhängigkeit von der Thiosulfatkonzentration zum Teil recht erhebliche Analysendefizit konnte experimentell belegt werden.

Das regelmäßig mit dem Kohlendioxydstrom übergehende Jod stammt aus der leicht zersetzlichen Jodwasserstoffsäure bzw. aus dem Ammoniumjodid, das bei der Methylimidbestimmung der Substanz zugesetzt wird, und muß entfernt werden. Dies ist durch Verwendung von 10%iger Natriumantimonyltartratlösung, 5%iger sodaalkalischer Hydroxylaminchlorhydratlösung, 5%iger l-Ascorbinsäure oder 5%iger Hydrazinlösung an Stelle des Natriumthiosulfates möglich.

Der Kohlendioxydstrom führt auch Jodwasserstoff mit, der vom Wasser der Waschflüssigkeit nahezu ganz zurückgehalten wird. Ein kleiner Rest gelangt infolge des vorherrschenden Jodwasserstoff-Partialdruckes und durch Aerosolbildung in die Vorlage. Der dadurch verursachte Blindwert muß entweder berücksichtigt werden oder man muß durch die Jodwasserstoffsäure vor ihrer Verwendung kurze Zeit einen lebhaften Kohlendioxydstrom durchleiten, wodurch dieser Fehler unter die Grenze jodometrischer Nachweisbarkeit gedrückt wird.

Der sogenannte Vorlagenleerwert ist durch regelmäßige, geringe Jodverunreinigung des Broms bedingt und muß bei allen Mikroanalysen in Abzug gebracht werden.

Summary.

Sodium thiosulfate, which has been recommended in recent and current procedures as a wash liquid in the determination of methoxyl and methylimide, is fundamentally unsuited for this purpose, because it reacts with methyl iodide to produce sodium thiosulfate-methyl ester and sodium iodide. The resulting analytical deficit which, depending on the concentration of the thiosulfate, may sometimes be quite considerable, was demonstrated experimentally.

The iodine, which regularly is swept along with the current of carbon dioxide, comes from the easily decomposable hydrogen iodide or from the ammonium iodide, which is added in the methyl imide determination; it must be removed. This is accomplished by using 10% sodium antimonyl tartrate solution, 5% soda-alkaline hydroxylamine hydrochloride solution, 5% l-ascorbic acid or 5% hydrazine solution in place of the sodium thiosulfate.

The stream of carbon dioxide also carries away hydrogen iodide, which is retained almost completely by the wash liquid. Because of the prevailing hydrogen iodide partial pressure and because of aerosolformation, a small fraction arrives in the receiver. The resulting blank must either be taken into account or carbon dioxide must be passed quickly for a short time through the hydriodic acid before the latter is used; the error is thus reduced below the limit of detection of iodine. The so-called receiver blank value is due to the usual slight contamination of the bromine with iodine, and must be subtracted in all microdeterminations.

Résumé.

Le thiosulfate de sodium, recommandé dans des modes opératoires très récents, comme liquide de lavage dans le dosage du méthoxyle et du méthylimide est inapplicable parce qu'il réagit avec l'iodure de méthyle en formant du thiosulfate de sodium et de méthyle et de l'iodure de sodium. On a pu démontrer expérimentalement que l'erreur par défaut de l'analyse est assez importante et en rapport avec la concentration du thiosulfate. L'iode libre, entrainé régulièrement par un courant de gaz carbonique, provient d'acide iodhydrique facilement décomposable ou d'iodure d'ammonium que l'on a ajouté au cours du dosage du méthylimide et doit être éliminé. On peut le faire en employant une solution de tartrate de sodium et d'antimonyle à 10%, une solution de chlorure d'hydroxylammonium à 5% rendue alcalin par le carbonate de sodium, de l'acide ascorbique à 5% ou une solution d'hydrazine à 5% à la place du thiosulfate de sodium.

Le courant de gaz carbonique entraine aussi de l'acide iodhydrique qui est presque entièrement retenu par l'eau de lavage. Un petit reste parvient dans le tube d'arrêt surtout par suite de la pression partielle de l'acide iodhydrique et aussi par formation d'aérosol. L'essai à blanc qui en résulte donne une valeur dont il faut tenir compte sinon on doit faire passer du gaz carbonique pendant quelque temps dans l'acide iodhydrique avant son emploi de manière que l'erreur soit ramenée au-dessous de la limite des erreurs de la iodométrie. Ce que l'on appelle l'essai à blanc du tube d'arrêt provient d'une impureté faible et constant d'iode dans le brome et sa valeur doit être soustraite des résultats de toutes les microanalyses.

Literatur.

[1] *J. Herzig* und *H. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 319 (1894). — Monatsh. Chem. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, J. Springer, Berlin 1917.

[3] *S. Zeisel*, Monatsh. Chem. **6**, 986 (1885); **7**, 406 (1886).

[4] *G. Gregor*, Monatsh. Chem. **19**, 116 (1898).

[5] *K. Bürger* und *F. Baláž*, Z. angew. Chem. **54**, 58 (1941).

[6] *A. Kirpal* und *Th. Bühn*, Monatsh. Chem. **36**, 853 (1915).

[7] *S. Edlbacher*, Z. physiol. Chem. **101**, 278 (1918).

[8] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1947.

[9] *F. Vieböck* und *A. Schwappach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930). — *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[10] *A. Kirpal* und *Th. Bühn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1084 (1914). — Monatsh. Chem. **36**, 853 (1915).

[11] *H. Lieb* in *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, l. c.

[12] *J. Th. Hewitt* und *J. W. Jones*, J. Chem. Soc. London **115**, 193 (1919).

[13] *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 195 (1929).

[14] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitat. organ. Mikroanalyse, F. Deuticke, Wien. 1933.

[15] *K. H. Slotta* und *G. Haberland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 127 (1932).

[16] *L. Pötter*, Dissertation Köln 1950 (aus unserem Arbeitskreis).

[17] *S. Zeisel* und *R. Fanto*, Chem. Zbl. **1902 I** 1424. — Z. landw. Versuchsw. Österreichs **5**, 729 (1902). — Z. analyt. Chem. **42**, 549 (1903).

[18] *H. Huerse*, Dissertation Köln 1950 (aus unserem Arbeitskreis).

[19] *F. Weishut*, Monatsh. Chem. **33**, 1165 (1912); **34**, 1549 (1913).
[20] *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1458 (1934).
[21] Chemiker-Kalender 1926, II.
[22] *A. Lacourt*, Bull. soc. chim. Belgique **44**, 665 (1935).
[23] *E. P. White*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 207 (1944).
[24] *M. Furter*, Helv. Chim. Acta **21**, 1144 (1938).
[25] *C. Weygand*, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.
[26] *M. J. Stritar*, Z. analyt. Chem. **42**, 579 (1903).
[27] *K. Rössiger*, Dissertation Köln 1952 (aus unserem Arbeitskreis).
[28] *A. Slator*, J. Chem. Soc. London **85**, 1286 (1904).
[29] *A. Friedrich*, Z. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).
[30] *P. Haas*, Mikrochem. **7**, 69 (1929).
[31] *V. de Luynes*, Ann. chim. phys. [4] **2**, 409 (1864).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mikrovolumetrische Halogenbestimmung in organischem Material nach Peroxydaufschluß.

Von

Gerald Kainz und **Albert Resch.**

(Eingelangt am 28. März 1952.)

Obwohl der Aufschluß organischer Halogensubstanzen mit Natriumperoxyd rasch und verhältnismäßig einfach durchführbar ist, bereitet die darauffolgende Bestimmung des entstandenen Halogenids *im Mikromaßstab* erhebliche Schwierigkeiten. Als besonders nachteilig wurde oft empfunden, daß man das Halogenid bis vor kurzem *nur gravimetrisch* bestimmen konnte. Eine solche Bestimmung ist nach Peroxydaufschluß besonders langwierig, da man vorher die beim Aufschluß entstandene Kohle und gegebenenfalls die Kieselsäure abtrennen muß. Auf diese Tatsachen weisen *Wurzschmitt* und *Zimmermann*[1] sowie auch andere Autoren (z. B. *Levy*[2], *Martin*[3]) hin.

Es bestand daher der Wunsch nach einem Verfahren, um Halogen mittels Peroxydaufschluß im Mikromaßstab *rasch*, wenn möglich *volumetrisch*, bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke suchten wir eine einfach durchführbare Titrationsmethode, die in Verbindung mit dem Peroxydaufschluß anwendbar sein mußte. Die herkömmlichen Methoden erwiesen sich zumeist als wenig geeignet (vgl. auch *Wurzschmitt*[1]): die Mikro-*Volhard*-Titration ist in dem anfallenden großen Volumen nur schlecht durchführbar (vgl. *Peel*[4]); aus dem gleichen Grunde versagt die mercurimetrische Titration (vgl. *Ingram*[5]). Bei Verwendung eines Adsorptionsindikators ist infolge der hohen Salzkonzentration kein Umschlag erkennbar. Auch die übliche potentiometrische Titration ist beim Mikroverfahren* zu ungenau (vgl. *Wurzschmitt*[1]). *Levy*[2] hat nun neuerdings eine modifizierte potentiometrische Mikrotitration nach Peroxydaufschluß angegeben, doch ist hierzu ein spezieller apparativer Aufwand erforderlich.

---

* Dagegen liefert die potentiometrische Titration beim Makro- und Halbmikroverfahren genaue Ergebnisse.

Im Hinblick auf die schwierigen Titrationsbedingungen nach dem Peroxydaufschluß (großes Titrationsvolumen, hohe Salzkonzentration) schien uns vor allem eine Titration mit Jodstärke-Endpunkt als aussichtsreich. Wir beabsichtigten, das zu bestimmende Halogenid mit gestellter Silbernitratlösung zu fällen und den Silberionenüberschuß mit Jodidlösung zurückzumessen. Bei Erreichen des Äquivalenzpunktes sollte das Jodid, welches bis zu diesem Punkte als Silberjodid abgebunden wurde, mit Jod und Stärke als Indikatoren Blaufärbung erzeugen*.

Ähnliche Titrationen wurden bereits zur Bestimmung geringster Mengen Halogenid in biologischem Material vorgeschlagen.

So titriert *Prikladowizky*[6] mit einer Jod-Kaliumjodidlösung. Dies hat den Nachteil, daß der Titer der Maßlösung vor jeder Bestimmung neu gestellt werden muß[7]. Über eine Fehlerquelle in Gegenwart von Silberionen vgl. unten.

Die meisten Autoren[8, 9, 10] arbeiten mit einer Jodidlösung und titrieren in Gegenwart eines Oxydationsmittels. Dieses setzt nach dem Äquivalenzpunkt aus dem zutropfenden Jodid teilweise Jod in Freiheit und man erhält die Jodstärkereaktion. Obwohl diese Verfahren bei kleinem Titrationsvolumen (bis zu 10 ml) gute Werte liefern, stößt man bei Übertragung auf größere Volumina (bis etwa 50 ml) auf erhebliche Schwierigkeiten:

1. Ein Teil des zutropfenden Jodids wird bereits vor dem Äquivalenzpunkt oxydiert, wodurch man nicht immer einen richtigen Verbrauch erhält (p_H-abhängiger Fehler).

2. Bei größerem Titrationsvolumen ist ein relativ großer Jodidüberschuß notwendig, um nach dem Äquivalenzpunkt eine erkennbare Blaufärbung zu geben (volumsabhängiger Fehler).

Somit war eine allgemeinere Verwendung dieser Verfahren, insbesondere die unmittelbare Übertragung auf die Bedingungen nach Peroxydaufschluß unmöglich.

Wir studierten zunächst die Grundlagen dieser Titration: Zur Erzielung einer eben erkennbaren Blaufärbung ist nach *Kolthoff*[11] bei einer *Jod*konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$-n mindestens eine *Jodid*konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$-n notwendig (vgl. auch *Korenman*[12], *Lambert*[13]). Daraus ergibt sich bei einem größeren Titrationsvolumen (ungefähr 50 ml) ein erheblicher Mehrverbrauch an Jodid. Dieser Umstand war für das angestrebte Titrationsverfahren sehr nachteilig. Unsere Versuche weisen nun darauf hin, daß man bereits mit einer wesentlich *geringeren* Jodidmenge eine Blaufärbung erzielen kann, wenn man die Konzentration an Jod erhöht. Wir arbeiten daher in einer Lösung, die etwa 10^{-4}-n an Jod ist (durch Zusatz einer ungefähr 0,02-n alkoholischen Jodlösung; zwei Tropfen pro 10 ml der zu titrierenden Lösung) und erreichen damit, daß bereits ein Mikrotropfen einer 0,01-n Jodidlösung genügt, um bei jedem Titrationsvolumen bis zu 50 ml eine intensive Blaufärbung zu erzeugen.

* Bekanntlich tritt die Jodstärke-Reaktion erst in Gegenwart von Jodidionen auf.

Jod hydrolysiert zwar in wäßriger Lösung, doch ist die Hydrolyse sehr gering (vgl. *Abel*[14]). Auch in Gegenwart von Silberionen, wie dies bei der Titration der Fall ist, entsteht bei der angegebenen geringen Jodkonzentration noch kein nennenswerter Fehler. Hingegen ist bei *Prikladowizky*[6] die Jodkonzentration meist höher und bei jeder Titration verschieden (proportional der zugesetzten Menge Maßlösung).

Die Titration wurde bis zu einem Volumen von 50 ml erprobt und liefert auch in dieser Verdünnung einen scharfen Endpunkt. Ferner stört weder eine hohe Salzkonzentration noch die Gegenwart von Säure (Salpetersäure bis zu 0,5-n, Schwefelsäure bis zu 1-n). Dagegen dürfen, wie bei jeder jodometrischen Titration, weder Oxydations- noch Reduktionsmittel anwesend sein. In Verbindung mit der Halogenidbestimmung muß natürlich, wie dies auch bei einer exakten *Volhard*-Bestimmung notwendig ist, vom Siberchlorid bzw. Silberbromid abfiltriert werden. Dies wird schnell und einfach durch ein *Pregl*-Filter erreicht.

Bezüglich der *Anwendung der obigen Titration auf den Peroxydaufschluß* haben wir folgendes festgestellt: Erwartungsgemäß stört Wasserstoffperoxyd, das als Oxydationsmittel einen zu hohen Jodidverbrauch verursacht. Es wird zunächst durch Kochen der alkalischen Lösung weitgehend zerstört; der verbleibende geringe Rest wird mit Sulfit reduziert. Dadurch wird auch etwa (beim Aufschluß von Bromsubstanzen) gebildetes Bromat (*Elek*[15]) reduziert. Der Überschuß von Sulfit wird nach Fällung des Halogenids in saurer Lösung weggekocht.

Anlaß zu Störungen gaben ferner Stickoxyde bzw. salpetrige Säure. Diese entstehen durch Reduktion der Salpetersäure (zugesetzt zur Neutralisation der alkalischen Aufschlußlösung) durch Schwefeldioxyd. Diese Störung ließ sich durch Kochen nicht beheben, konnte aber durch Zugabe von Harnstoff ausgeschaltet werden.

Nach dem sich ergebenden Arbeitsverfahren lassen sich nunmehr Mikro-Chlor- und Brombestimmungen in organischen Substanzen mittels Peroxydaufschluß *auf volumetrischem Wege rasch und genau* durchführen*.

Zu bemerken ist noch, daß dieses Verfahren auch zur *Bestimmung geringster Halogenmengen* anwendbar ist. So wurde Chlor in technischen Polymerisationsprodukten sowie in technischem Benzaldehyd bestimmt. Für solche Zwecke wurden selbstverständlich größere Einwaagen (30 bis 50 mg) verwendet.

Experimenteller Teil.

Apparatives.

Nickelbombe, zweckmäßig in der Ausführung als Universalbombe nach *Wurzschmitt*[18]. Wie sich zeigte, ist für die meisten Substanzen bei der unten angegebenen Aufschlußmethode nicht unbedingt eine Bombe notwendig. Es genügt ein kleiner Nickeltiegel, der mit einem 10 mm starken Nickeldeckel

* Die Bestimmung von Jod auf volumetrischem Wege ist bereits beschrieben worden *(Elek*[16]*)*. Die Titration erfolgt nach *Vieböck*[17] (vgl. auch *Wurzschmitt*[1]).

bedeckt wird. Der Deckel besitzt eine etwa 4 mm tiefe Ausnehmung in der Größe des Tiegeldurchmessers, um ein Abgleiten zu verhindern.

Filtriervorrichtung, bestehend aus Filterröhrchen nach *Lieb-Soltys*[19], Heberrohr und Absaugeprouvette (vgl. *Kainz*[20]).

Reagenzien.

Natriumperoxyd, möglichst feinkörnig.
Kaliumnitrat, halogenfrei.
Äthylenglykol, rein; Tropfpipette.
Natriumsulfit, 10%ige Lösung, möglichst frei von Thiosulfat; Tropfpipette.
Harnstoff.
Phenolphthalein, 0,1%ige Lösung in Äthylalkohol; Pipettenflasche.
Salpetersäure, 1 : 2, halogenfrei; Meßpipette.
Jod, etwa 0,02-n Lösung in Äthylalkohol; Pipettenflasche.
Stärkelösung, frei von reduzierenden Substanzen; Pipettenflasche.
Silbernitrat, 0,01-n Lösung.
Kaliumjodid, 0,01-n Lösung.

Ausführung der Bestimmung.

Aufschluß: Von allen bisher vorgeschlagenen Aufschlußmethoden mittels Peroxyd hat sich die von *Wurzschmitt*[18] bestens bewährt (sehr rasche Zündung bei relativ niedriger Temperatur). Wir haben sie speziell für die Mikrobestimmung etwas modifiziert: In die Nickelbombe werden drei Tropfen Glykol gebracht, so daß der Boden derselben bedeckt ist (bei Verwendung von mehr Glykol kommt es meist zu starker Kohleabscheidung). Dann wägt man feste Substanzen in einem Wägeröhrchen, Flüssigkeiten in einer dünnwandigen Kapillare ein (Einwaage: bei Chlorsubstanzen etwa 4 mg, bei Bromsubstanzen etwa 7 mg, bei Spurenbestimmungen entsprechend mehr). Die eingewogene Substanz bringt man derart in die Bombe, daß sie gänzlich vom Glykol benetzt wird. Sodann bestreut man den Bombeninhalt mit einer Spatelspitze Kaliumnitrat (nicht mehr als 0,1 g), bringt 1,5 bis 2 g Natriumperoxyd ein und verschließt die Bombe. Die Zündung nimmt man von außen her mit einer kleinen, leuchtenden Bunsenflamme vor, die den Boden der Bombe gerade berührt. In fünf bis längstens zehn Sekunden tritt Zündung ein. In Übereinstimmung mit *Wurzschmitt*[18] konnten wir feststellen, daß es hierbei zu keiner nennenswerten Druckentwicklung kommt.

Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen wird der Deckel abgenommen und seine Innenseite mit etwa 10 bis 15 ml Wasser über einem Becherglas abgespült. In dieses Becherglas bringt man auch die Bombe, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt gelinde zur Auflösung der Schmelze. Nach etwa zwei Minuten ist alles gelöst; man nimmt die Bombe mit einer Pinzette heraus und spült sie mit möglichst wenig Wasser ab.

Die Lösung wird nunmehr in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben übergeführt und zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds 10 bis 15 Minuten

lang gekocht (langsam anwärmen). Hierbei soll die Lösung auf etwa 10 ml eingeengt werden. Zur Vermeidung von Verlusten ist es zweckmäßig, einen weithalsigen Trichter auf den Kolben aufzusetzen und eine Glaskugel (gegen Siedeverzug) einzubringen. Nach dem Kochen gibt man zur heißen Lösung zehn Tropfen Sulfitlösung. Dann kühlt man ab, fügt zwei bis drei Tropfen Phenolphthalein und eine Spatelspitze Harnstoff (zirka 0,1 g) hinzu. Unter Kühlung (Gefäß mit kaltem Wasser) und unter ständigem Schütteln neutralisiert man mit Salpetersäure und übersäuert mit 2 ml. Die zur Neutralisation verbrauchte Salpetersäuremenge wird an der Meßpipette abgelesen (Näheres vgl. Blindwertbestimmung).

Titration: Sofort nach dem Ansäuern läßt man aus der Mikrobürette eine überschüssige, gemessene Menge Silbernitratlösung zufließen (zur Abschätzung des Verbrauches siehe *Kainz* und *Resch*[21]). Dann kocht man zwei bis drei Minuten zur Vertreibung des Schwefeldioxyds und kühlt den Kolben ab. Die Filtration erfolgt mit der angegebenen Filtriervorrichtung und erfordert etwa drei Minuten. Es ist wichtig, daß das Filtrat vollkommen klar ist. Nachdem man dreimal mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen hat, läßt man das Filtrat, dessen Volumen etwa 30 bis 40 ml betragen soll, in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben abfließen.

Zum Filtrat werden als Indikatoren Stärkelösung (1 ml) und Jodlösung zugesetzt. Von letzterer werden für je 10 ml Flüssigkeitsvolumen zwei Tropfen verwendet. Dann wird die überschüssige Silbernitratmenge mit Kaliumjodidlösung zurücktitriert. Der Umschlag von gelb auf blau ist sehr scharf und in der ganzen Lösung wahrnehmbar. Da Stärke als Schutzkolloid wirkt, bleibt das gebildete Silberjodid kolloid in Lösung. Zur Kontrolle des Endpunktes kann man einen Tropfen Silbernitratlösung zusetzen und nochmals mit Jodid genau zurücktitrieren.

Anmerkungen.

Zur Titerstellung der Jodidlösung: Der Titer der Jodidlösung wird gegen Silbernitrat wie folgt gestellt: Man legt z. B. 5,00 ml Silbernitratlösung vor, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt auf 30 ml, fügt sechs Tropfen Jodlösung sowie Stärke hinzu und titriert mit Kaliumjodid auf Blaufärbung. Es genügt, den Titer einmal pro Woche zu überprüfen.

Zur Blindwertbestimmung des Natriumperoyds: Eine exakte Blindwertbestimmung des Natriumperoxyds ist unerläßlich, da hiervon die Genauigkeit der Halogenbestimmung entscheidend abhängt. Natriumperoxyd ist nämlich nur selten halogenfrei, doch genügt pro Packung eine Blindwertbestimmung. Diese führt man wie eine Analyse (mit Zündung) ohne Substanzeinwaage aus. Dabei ist folgendes hervorzuheben: Es ist nicht notwendig, das Natriumperoxyd genau abzuwägen. Als Maß für die Menge des verwendeten Peroxyds dient der jeweilige Verbrauch an Salpetersäure bei der Neutralisation.

Beispiel: Bei der Blindwertbestimmung hat man zur Neutralisation der Aufschlußlösung 7 ml Salpetersäure (ungefähr gemessen) benötigt und um 0,12 ml Jodidlösung weniger verbraucht als bei der vorher vorgenommenen Titerstellung. 1 ml Salpetersäure entspricht daher einem Blindwert von

0,12/7 ml, das sind 0,017 ml Jodidlösung. Hat man nun bei der eigentlichen Analyse z. B. 5,5 ml Salpetersäure benötigt, so sind 5,5 × 0,017 ml, das sind 0,094 ml Jodidlösung, als Blindwert in Rechnung zu stellen.

Diese Art von Blindwertbestimmung hat sich bei Peroxydaufschlüssen gut bewährt, da sie stets einen exakten, von der Körnung unabhängigen Blindwert liefert.

Zur Präparierung des Filterröhrchens: Auf die Filterplatte wird eine etwa 1 mm starke Asbestschicht (durch Aufsaugen einer Asbestaufschlämmung) gebracht. Da Asbest oftmals von der Reinigung her etwas Salzsäure enthält, wird er vorher mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen. Auf die Asbestschicht füllt man etwa 1,5 cm hoch Seesand (wie Asbest von Chloridspuren gereinigt und getrocknet). Darauf kommt eine Watteschicht von etwa 0,5 cm. Vor einer Analysenserie saugt man etwas Silbernitratlösung durch das Filter und wäscht gründlich mit Wasser nach. Das so präparierte Filter ist für fünf bis acht Bestimmungen verwendbar; lediglich die Watteschicht wird nach jeder Bestimmung ausgewechselt.

Die Dauer einer Analyse beträgt etwa 35 Minuten. Die Ergebnisse liegen innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,2% Chlor bzw. Brom.

Zusammenfassung.

Bisher konnten Mikro-Chlor- und Brombestimmungen mittels Peroxydaufschluß, abgesehen von potentiometrischen Verfahren, nur gravimetrisch vorgenommen werden, wodurch für eine Analyse verhältnismäßig viel Zeit benötigt wurde. Die herkömmlichen volumetrischen Methoden sind infolge der schwierigen Titrationsbedingungen nicht anwendbar. In dieser Arbeit wird nun eine argentometrische Titration mit Jodstärke-Indikation angegeben, die auch bei hoher Salzkonzentration und großem Volumen einen scharfen Endpunkt liefert. Bei der Anwendung auf den Peroxydaufschluß ergaben sich zunächst gewisse Störungen, die durch eine geeignete Aufarbeitung des Aufschlusses beseitigt wurden. Nach diesem Verfahren können nunmehr Mikrobestimmungen von Halogen in organischen Substanzen mittels Peroxydaufschluß bei gleicher Genauigkeit wesentlich schneller als bisher ausgeführt werden. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung geringster Halogenmengen in organischem Material.

Summary.

With the exception of potentiometric procedures, micro-determinations of chlorine and bromine have hitherto been possible only by gravimetric procedures, which are relatively time-consuming. Because of the difficult titration conditions, the original volumetric methods are not applicable. In this study, an argentometric titration employing iodine-starch is given, which furnishes a sharp endpoint, even despite a high salt concentration and a large volume. At first interferences were encountered with samples that had been decomposed with sodium peroxide; they were obviated by a suitable treatment of the fusion mass. At present, micro-determinations of halogens by means of peroxide decomposition can be carried out on organic

substances with equal accuracy and much faster than before. The procedure is suited also for the determination of very small halogen contents in organic samples.

Résumé.

Jusqu' ici les microdosages de chlore et de brome, en dehors du procédé potentiométrique, ne pouvaient être effectués que gravimétriquement par attaque au peroxyde de telle sorte qu'une analyse nécessitait relativement beaucoup de temps. Les méthodes volumétriques anciennes ne sont pas applicables par suite des conditions de titrage difficiles. On donne donc dans ce travail un titrage argentométrique avec indicateur empois d'amidon-iode qui donne un point final net même pour des concentrations élevées du sel et de grands volumes. Certains troubles qui se produisaient en employant l'attaque au peroxyde ont été éliminés par une modification convenable de l'attaque. Avec ce procédé on peut maintenant effectuer des microdosages d'halogènes dans les matiéres organiques au moyen de l'attaque au peroxyde avec la même exactitude et nettement plus vite qu'avant. Le procédé s'applique aussi au dosage de très petitès quantités d'halogènes dans du matériel organique.

Literatur.

[1] *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950).

[2] *R. Lévy*, Mikrochem. **36/37**, 741 (1951).

[3] *F. Martin*, Mikrochem. **36/37**, 653 (1951).

[4] *E. W. Peel*, *R. H. Clark* und *E. C. Wagner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 149 (1943).

[5] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).

[6] *S. Prikladowizky* und *A. Apollonow*, Biochem. Z. **200**, 135 (1928); siehe auch *P. Fleury* und *J. Courtois*, Bull. soc. chim. France **49**, 860 (1931).

[7] *S. Prikladowizky* und *A. Apollonow*, l. c., S. 142.

[8] *McLean* und *D. D. van Slyke*, J. Biol. Chem. **21**, 361 (1915); siehe auch *D. D. van Slyke* und *S. S. Douleary*, J. Biol. Chem. **37**, 551 (1919); *J. A. Austin* und *D. D. van Slyke*, J. Biol. Chem. **41**, 345 (1920).

[9] *E. Tschopp*, Mikrochem. **5**, 161 (1927).

[10] *L. A. Reber* und *W. M. McNabb*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 529 (1937); siehe auch *A. Bloom* und *W. M. McNabb*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 167 (1936).

[11] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse II, 2. Auflage, Verlag J. Springer, Berlin 1931. S. 365.

[12] *I. M. Korenman*, Mikrochem. **15**, 25 (1934).

[13] *J. L. Lambert*, Analyt. Chemistry **23**, 1251 (1951).

[14] *E. Abel*, Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 1.

[15] *A. Elek* und *W. D. Hill*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2550 (1933).

[16] *A. Elek* und *R. C. Harte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 502 (1937).

[17] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[18] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).

[19] *H. Lieb* und *A. Soltys*, Mikrochem., Molisch-Festschrift, 290 (1936).

[20] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950).

[21] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Eine Mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern*.

Von

G. Gorbach und **K. Rohner.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 15. April 1952.)

Die Bestimmung der Phenole in Abwässern gewinnt immer mehr praktische Bedeutung, da sich an die Vorfluter Industriebetriebe wie Kokereien, Generatoranlagen u. a. m. anschließen. Obwohl durch die Phenolasen der Bakterien auch die Phenole wenigstens zum Teil abgebaut werden können[1], tritt bei der stoßweisen Einführung dieser Abwässer eine erhebliche Veränderung der Lebensbedingungen der die Selbstreinigung durchführenden Mikroorganismen ein. Schon geringste Mengen von Phenolen führen im Grundwasser bekanntlich zu unangenehmen Geschmacksbelästigungen. Insbesondere treten infolge der zur Desinfektion üblichen Chlorierung die Chlorphenole schon in geringsten Mengen unangenehm in Erscheinung.

Die Phenole in Abwässern haben verschiedene Zusammensetzung, je nachdem, ob es sich um Braunkohlenschwelwässer handelt, die vorwiegend Kresole mitführen, oder um Steinkohlen-Gaswässer, in denen vorzugsweise einwertige Phenole auftreten. In beiden Fällen sind jedoch die in geringen Mengen vorkommenden zwei- und mehrwertigen Phenole zu berücksichtigen. Man unterscheidet die aus saurer Lösung flüchtigen (Phenol, Kresol, Thymol, Hauptanteil des Brenzcatechins, Spuren Naphthol) und nichtflüchtigen Stoffe (Naphthol, Reste von Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin). Die flüchtigen, vornehmlich einwertigen Phenole reagieren bekanntlich mit Brom unter Bildung von Brom-Substitutionsprodukten. Diese Reaktion kann zur maßanalytischen Bestimmung ausgewertet werden, während die nicht-

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

flüchtigen, mehrwertigen Phenole gravimetrisch bestimmt werden müssen. Es gelang uns nun, ein für die Praxis brauchbares Mikroverfahren zu entwickeln, das bei täglicher Anwendung recht beachtliche Vorteile bietet.

In Tabelle 1 sind diese Vorteile im einzelnen hinsichtlich des Zeitaufwandes, des Reagenzienverbrauches und der Genauigkeit angeführt.

Tabelle 1.

Zeit:

Makroverfahren	Minuten	Mikroverfahren	Minuten
a) 1 Liter Abwasser mit NaOH einengen auf 250 ml	130	fällt weg	
b) Nach Ansäuern abdest. auf 50 ml	40	3 ml Abwasser	
c) 200 ml Destillat mit Kupfersulfat und Säure auf 75 ml abdest.....	30	3 Tr. ammoniakal. $CuSO_4$-Lösung im CO_2-Strom auf 0,3 ml abdest.	10
d) Ausschütteln der nichtflüchtigen Phenole mit Äther	15	Ausschütteln mit Äther	5
Zeitverbrauch	215		15

Reagenzienverbrauch:

	Makroverfahren ml	Mikroverfahren ml
n/10 Bromid-Bromat-Lösung	50,00	0,200
n/10 Thiosulfatlösung	30,91	0,1425
Äther	50,00	1,5
n/1 Kaliumjodid-Lösung	10,00	0,04

Genauigkeit:

	Theoretischer Wert mg/l	gef. mg/l	
		Makroverfahren	Mikroverfahren
Flüchtige Phenole	30,0	29,91	30,03
Nichtflüchtige Phenole	5,0	4,70	5,20

Die Phenoltitration.

Das Prinzip der Titration flüchtiger Phenole beruht auf der bekannten Reaktion mit Brom, wobei sich Tribromphenol bildet. Versetzt man die Lösung nach der Einwirkung des Broms mit Kaliumjodid, so wird die dem Bromüberschuß entsprechende Menge Jod frei, welche mit Thiosulfat-

lösung erfaßt wird. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen, wobei sich zunächst Tribromphenolbrom bildet, das sich nach Zusatz von Kaliumjodid unter Bromabspaltung in das Tribromphenol umsetzt. Somit zeigt jedes Atom Brom $^1/_6$ Molekül Phenol an.

Herstellung der n/10 Bromlösung.

Da wegen der Flüchtigkeit des Broms eine Bromlösung ihren Titer ständig ändern würde, wird nach *Koppeschaar*[2] eine Kaliumbromat-Bromidlösung verwendet, welche beim Ansäuern eine bekannte Brommenge abscheidet:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,Br_2.$$

Man erhält daher eine n/10 Lösung, indem man 2,7837 g bei 110° C getrocknetes Kaliumbromat und mindestens 9,92 g Kaliumbromid in einem Liter auflöst. Während das Kaliumbromat genau eingewogen werden muß, ist das beim Kaliumbromid nicht nötig. Es empfiehlt sich ein geringer Überschuß, also ungefähr 10 g. Die n/10 Thiosulfatlösung stellt man zweckmäßig gegen die eben beschriebene n/10 Bromid-Bromatlösung.

Die *Koppeschaar*sche Phenoltitration wurde von *Toth*[3] weiter untersucht und auch zur Bestimmung des Phenols in roher Karbolsäure angewandt. Der letztgenannte Autor führt die vorhandenen Phenole mit konz. Natronlauge in Phenolate über und verdünnt mit Wasser, wobei sich die Verunreinigungen der rohen Karbolsäure an der Oberfläche sammeln und durch Filtration abgetrennt werden können. Nach dem Ansäuern des Filtrates wird stark verdünnt. Diese Verdünnung ist deshalb notwendig, weil nur dann richtige Ergebnisse zu erhalten sind, wenn einerseits in 25 ml Wasser nicht mehr als 0,1 g Phenol vorhanden ist und anderseits ein Bromüberschuß vorgelegt wird.

Nach den Untersuchungen von *Järvinen*[4] werden bei der Phenoltitration schwankende Resultate erhalten. Die Ursache dieser Fehler wird in der Schwierigkeit der Angabe genauer Versuchsbedingungen gesehen. Wir haben zunächst die gleichen Erfahrungen machen müssen, jedoch feststellen können, daß die Ergebnisse bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen hinreichend genau sind. Dazu mußte eine Reihe von Voruntersuchungen durchgeführt werden.

Einfluß der Phenolkonzentration, der Einwirkungsdauer und der Salzsäurekonzentration.

Ohne auf diese Voruntersuchungen im einzelnen einzugehen, sei erwähnt, daß die Bromzahl, wie wir feststellen konnten, mit steigender Bromvorlage und steigender Phenolkonzentration wächst. Bezüglich der Höhe der Phenolkonzentration konnte beobachtet werden, daß bei einer 2- bis 2,5fachen Bromvorlage der Phenolgehalt einer 0,7 bis 0,8%igen Lösung noch mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann, wodurch gleichzeitig die Ergebnisse von *Toth*[3] bestätigt werden konnten. Hinsichtlich der Zeitdauer der Bromeinwirkung zeigten unsere Versuchs-

reihen, daß unterhalb von 10 Minuten schwankende Werte, von 10 Minuten bis 3 Stunden jedoch sehr gut übereinstimmende Werte erhalten werden. Die optimale Zeitdauer beträgt 15 Minuten. Hinsichtlich der Salzsäurekonzentration ist ein fünffacher Überschuß der stöchiometrisch zu errechnenden Salzsäuremenge unbedingt erforderlich, um den Endpunkt der Reaktion zu erreichen. Selbst große Salzsäureüberschüsse beeinflussen das Ergebnis nicht. Voraussetzung dafür sind allerdings gut verschließbare Titrationsgefäße.

Versuche mit Phenolgemischen.

Die oben angeführten optimalen Bedingungen wurden zunächst durch Versuche mit reinem Phenol (Karbolsäure) erprobt. Da aber die Gesamtmenge der wasserdampfflüchtigen Phenole zu bestimmen ist, wurden auch Gemische untersucht und an Hand dieser das Durchschnittsmolekulargewicht ermittelt, das die Berechnung der vorhandenen Phenole ermöglicht.

Bestimmung der flüchtigen Phenole.

Die Ermittlung des Phenolgehaltes im Abwasser der Kokereien, Gasanstalten, Braunkohlenschwelereien bereitet insofern Schwierigkeiten, als es sich hier um die Bestimmung eines Gemisches von Karbolsäure mit verschiedenen anderen Phenolen handelt, die sich gegen Brom bzw. Jod nicht ganz einheitlich verhalten. Weitere Komplikationen werden dadurch verursacht, daß in den Abwässern Stoffe wie Schwefelwasserstoff, Ammoniumthiosulfat u. a. vorhanden sind, die ebenfalls mit Brom bzw. Jod reagieren. Die Versuche zur zweckmäßigen Entfernung dieser Stoffe sind im folgenden beschrieben. Zunächst haben wir die Möglichkeit der Anwendung der *Koppeschaar*schen Titrationsmethode auf Phenolgemische untersucht.

Wie bereits erwähnt, verhalten sich die drei isomeren Kresole je nach den Versuchsbedingungen gegenüber Brom recht verschieden. Nach den Untersuchungen von *Vaubel*[5] sowie *Ditz* und *Cedivoda*[6] bilden o- und p-Kresol bei kurzer Reaktionsdauer ein Dibromid, während m-Kresol bei größerem Bromüberschuß ein Tetrabromid liefern kann. Diese Angaben stimmen mit den allgemeinen Regeln bezüglich des Eintritts von Substituenten in den Benzolkern bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen überein. Wie *Ditz* und *Cedivoda* feststellten, kann bei Einwirkung von überschüssigem Brom im Falle des o- bzw. p-Kresols noch ein drittes Bromatom angelagert werden. Wir untersuchten unter bestimmten Bedingungen den Verlauf der Bromierung bei Standardkresollösungen und schließlich bei einer Mischphenollösung, die in bezug auf Zusammensetzung und Konzentration dem Gaswasser möglichst angepaßt war.

Es wurden dabei folgende für die Ausarbeitung der Mikromethodik wichtige Ergebnisse gewonnen:

Bei Titration von p-Kresol und einer Einwirkungsdauer des Broms von 15 Minuten wurden 2,43 Atome Brom aufgenommen, während bei der Bestimmung nur 2 Atome Brom aufgenommen werden sollten. Verkürzt man die Bromeinwirkungsdauer auf 1 Minute, so erhält man eine Bromaufnahme von 2,03 Atomen Brom; bei einer Bromeinwirkungsdauer von 60 Minuten und einer Kaliumjodideinwirkungsdauer von 10 Minuten stellten wir eine Bromaufnahme von 3,03 Atomen Brom fest. In diesem Falle tritt also bei längerer Einwirkungsdauer Trisubstitution ein. Die Titration von o-Kresol ergab bei einer Einwirkungsdauer von 1 Minute nur 2,08 Atome Brom, bei einer Dauer von 60 Minuten tritt wiederum Trisubstitution ein.

Die Titration von m-Kresol ergab schon nach 10 Minuten dauernder Bromeinwirkung und 45 Minuten Kaliumjodideinwirkung Trisubstitution (3,06 Atome Brom), während bei noch länger dauernder Einwirkung einwandfrei Tetrasubstitution festgestellt werden konnte.

Aus diesen Versuchen ging also hervor, daß unter ganz bestimmten Bedingungen sowohl von der Karbolsäure, wie von den homologen Phenolen drei Atome Brom aufgenommen werden, wodurch erst die Anwendung der *Koppeschaar*schen Titrationsmethode ermöglicht ist. Durch die Titration von Phenol-Kresol-Gemischen wurde nunmehr versucht, das Durchschnittsmolekulargewicht zu ermitteln.

Ein Gemisch von Phenol und o-Kresol als Testlösung ergab bei 20 mg Gehalt unter Verwendung des Durchschnittsmolekulargewichtes von 101,12 20,13 mg Phenole. 15 mg einer Mischung von Phenol und p-Kresol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 98,78 ergaben bei der Titration 14,97 mg. Bei der Untersuchung eines Gemisches einer o-, m- und p-Kresol-Testlösung, die insgesamt 27 mg Mischphenole enthielt, wurden bei Anwendung des entsprechenden Mischmolekulargewichtes von 102,42 27,12 mg wiedergefunden.

Schließlich stellten wir eine Lösung zusammen, die der Konzentration in Gasabwässern entsprach und neben Phenol o-, m- und p-Kresol enthielt. Bei einem Mischmolekulargewicht von 102,42 wurden statt 27 mg Mischphenolen der Lösung 27,11 mg gefunden.

Durchschnittsmolekulargewicht der gesamten flüchtigen Phenole.

Neben den Phenolen kommen, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, noch Thymol, der Hauptanteil des Brenzcatechins und Spuren von Naphthol bei den flüchtigen Phenolen vor. Bei der Titration müßte auch die Konzentration dieser Begleitsubstanzen genauestens bekannt sein. Man ist daher zur Anwendung eines Durchschnittsmolekulargewichtes und des zugehörigen Faktors gezwungen. Nach *P. Rosin* und *H. Just*[7] wurde ein mittleres Molekulargewicht von 109 und die Aufnahme von je drei Atomen Brom angenommen, so daß sich ein Faktor von 109:6 = 18,0 ergibt, ein Faktor, der auch nach unseren Untersuchungen den praktischen Erfordernissen sehr nahe kommt. Dieses Durchschnittsmolekulargewicht wird übrigens auch bei den Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung der Berechnung zugrunde gelegt. Da aber dieses Molekulargewicht eben nur ein Durchschnittsmolekulargewicht ist, wäre

die Angabe des Resultates in mg/l nicht genau, weshalb *F. Meinecke* und *M. Horn*[8] auf die Angabe mg/l verzichten und zur Kennzeichnung der Phenole die Begriffe „Flüchtigkeitszahl" und „Gesamtphenolzahl" vorschlagen.

Da man aber in der Wasseranalyse sämtliche Werte in mg/l auszudrücken pflegt, wäre es zweckmäßig, die Definition der Phenolzahl dahingehend zu ändern, daß sie dem mg-Phenolgehalt je Liter entspricht.

Entfernung der die Titration beeinflussenden Stoffe.

Im Abwasser sind noch jene Stoffe zu berücksichtigen, die ebenfalls mit Brom und Jod reagieren. Diese Verbindungen können durch Destillation, Extraktion und Fällung entfernt werden.

Die Phenole werden durch mehrfache Wasserdampfdestillation[9] aus dem Gaswasser abgetrieben, nachdem dessen neutrale organische Bestandteile durch Klardampfen der natronalkalischen Lösung entfernt wurden. Die restlose Entfernung des Schwefelwasserstoffes erfordert eine besondere Behandlung des zu untersuchenden Wassers mit Bleikarbonat. Das Verfahren ergibt nach unseren Feststellungen gute Werte, ist jedoch umständlich. Bedeutend besser hat sich die Destillation im Kohlendioxydstrom bewährt[10], wobei das zu untersuchende Wasser bei alkalischer Reaktion in einem Zug destilliert werden kann. Es werden ungefähr 25 bis 30 ml Prüfwasser (je nach Phenolgehalt) direkt im Destillationskolben solange mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung blau bleibt. Anschließend werden 5 ml 40%ige Natronlauge zugegeben und unter Umschwenken über freier Flamme solange gekocht, bis das Ammoniak ausgetrieben ist. Der Kolben wird dann an einen mit Vorstoß versehenen Kühler angeschlossen und durch ein Gaseinleitungsrohr in das bereits erkaltete Prüfwasser Kohlendioxyd eingeleitet (etwa 5 bis 10 Minuten). Daraufhin wird erhitzt und bei schwächerem Kohlendioxystrom die flüchtigen Phenole übergetrieben. Dieses Verfahren ergab nach unseren Feststellungen ausgezeichnete Werte, so daß wir diese Modifikation für unsere Mikromethode herangezogen haben.

Auch die Extraktion von Phenolen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, vor allem mit einem Gemisch von Benzol und Chinolin[11] 1:4, gibt sehr gute Resultate. In einer Lösung, die 10 mg Phenol enthielt, konnten wir so 10,1 mg Phenol wiederfinden.

Schließlich haben wir auch die Fällung untersucht, wobei das zu untersuchende Wasser bekanntlich über Kupfersulfat abdestilliert wird. Auch dieses Verfahren gibt nach unseren Feststellungen sehr gute Werte.

Farbreaktion zur annähernden Feststellung des Phenolgehaltes.

Für das von uns im Anschluß mitgeteilte Mikroverfahren ist es wichtig, den Phenolgehalt des Abwassers mit Hilfe einer Farbreaktion zuvor

annähernd festzustellen. Hierzu verwenden wir die von *Fox* und *Gange*[12] angegebene Farbreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin. Wir haben diese Farbreaktion deshalb gewählt, weil damit gerade jene Phenolkonzentrationen gut erfaßt werden können, die praktisch meistens vorkommen.

Herstellung des Diazoreagens: Es werden 0,3 g p-Nitranilin in 20 ml dest. Wasser gelöst, 50 ml Schwefelsäure (1:4) und schließlich 1 bis 2 Kriställchen Natriumnitrit zugegeben und die Lösung in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Unter den von *Fox* und *Gange* beschriebenen Bedingungen wurde der Farbübergang von gelb nach blutrot in einem Intervall von 1 bis 75 mg Phenol pro Liter erhalten. Für diese Feststellungen haben wir ein Phenol-Kresol-Gemisch im Verhältnis 6:4 verwendet.

Durchführung der Mikrobestimmung.

Für die Durchführung der Mikrobestimmung der flüchtigen Phenole wurde eine Apparatur entwickelt, die sich auch für ähnliche Zwecke bestens bewährt hat.

Die Titration mit Hilfe unserer Membranmikrobürette[13] erfolgte im Spitzröhrchen mit Schliffstopfen. Die Lösungen wurden mittels des Mikro-Universalheizkörperstativs mit Spitzröhrchenblock erwärmt[14].

Werden mit dem vorerwähnten Diazoreagens zirka 50 mg Phenol/l festgestellt, so kommen 2 ml Abwasser (0,1 mg Phenol) zur Bestimmung. Bei größeren Phenolgehalten nimmt man entsprechend weniger und verdünnt mit dest. Wasser auf 2 ml. Bei kleineren wird zweckmäßig zuvor bei alkalischer Reaktion am Universalheizkörperstativ konzentriert. Zur Entfernung der die Titration störenden Stoffe wird nun die Probe im Spitzröhrchen der Destillationsapparatur solange mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, bis die über dem erhaltenen Niederschlag befindliche Lösung schwach blau gefärbt bleibt. Dann wird am Universalheizkörperstativ nach Zusatz einiger Tropfen 30%iger Kalilauge das Ammoniak abgetrieben und das Spitzröhrchen an die Destillationsapparatur angeschlossen. Ohne zu erwärmen läßt man 3 bis 5 Minuten lang einen schnellen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur perlen. Anschließend senkt man die Destillationseinrichtung in den Spitzröhrchenblock und destilliert bei 150° C, bis ein Rückstand von 0,3 bis 0,4 ml Lösung (Marke am Spitzröhrchen) zurückbleibt. Die Geschwindigkeit der Destillation kann durch den Kohlendioxydstrom sehr gut geregelt werden. Sie soll nicht länger als 8 bis 10 Minuten dauern.

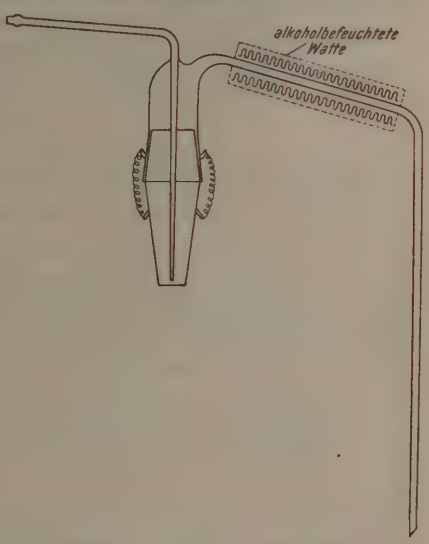

Abb. 1. Destillationsapparatur zur Phenolbestimmung.

Die Kühlung des Destillationsrohres erfolgt mittels eines Liebig-Kühlers, oder aber — für die kurze Zeit genügend — durch Auflegen alkoholbefeuchteter Watte. Nach der Destillation entfernt man das Spitzröhrchen und spült

wenige Tropfen dest. Wasser aus der Spritzpipette durch die Haube der Destillationsapparatur und durch das Kühlerrohr in das Destillat. Dieses bringt man in ein Schliffspitzröhrchen, spült quantitativ nach und versetzt mit 10 Tropfen Salzsäure (1:1). Aus der Membranbürette setzt man n/10 Kaliumbromatbromidlösung zu, bis eine deutliche gelbe Trübung eintritt. Dann läßt man 15 bis 20 Minuten stehen, gibt 4 Tropfen Kaliumjodidlösung hinzu und titriert unter Verwendung von 1 bis 2 Tropfen Stärkelösung als Indikator bis zur Entfärbung. Die dreifache Anzahl verbrauchter Milliliter n/10 Kaliumbromatbromidlösung soll bei der Parallelbestimmung vorgelegt werden. Eine gleichartige Destillation, jedoch ohne Verwendung von Probe wird parallel als Blindversuch angesetzt und der Natriumthiosulfatverbrauch bei der Berechnung abgezogen. Die Phenolzahl errechnet man nach folgender Formel:

$$\frac{(A - B) \times 1{,}8}{C} = \text{mg Phenol/Liter.}$$

A = Verbrauch an λ n/10 Kaliumbromatbromidlösung für die Probe;
B = Verbrauch an λ n/10 Kaliumbromatbromidlösung für die Blindprobe;
C = Anzahl der zur Analyse verwendeten ml Probe.

Die Übertragung der von uns ausgearbeiteten Titrationsbedingungen auf Mikroverhältnisse ging nach diesen Vorarbeiten überraschend einfach.

Es war zunächst noch die Frage zu untersuchen, ob die mit der Makromethode festgestellte Brom-Einwirkungsdauer von einer Stunde auch im Mikromaßstab erforderlich ist.

Für diese Versuche wurde folgende, je 1 g Phenol/Liter enthaltende Mischphenollösung hergestellt: 11,00 ml Phenoltestlösung, 7,00 ml o-Kresoltestlösung, 4,00 ml m-Kresoltestlösung, 5,00 ml p-Kresoltestlösung = 27,00 ml Mischphenollösung, die ein Molekulargewicht von 102,42 und einen Faktor von 17,07 hat (102,42:6 = 17,07).

Tabelle 2.

Bromeinwirkungsdauer Minuten	λ n/10 Bromid-Bromat		Phenolgehalt mg
	Bromvorlage	Bromverbrauch	
60	400	123,0	0,210
30	400	119,0	0,203
20	400	120,0	0,205
15	400	118,0	0,201
10	400	114,5	0,195

Wie die Tabelle 2 zeigt, läßt sich die Einwirkungsdauer erheblich verkürzen. Statt 60 Minuten erfordert die Bromierung der Mischphenole nur 15 Minuten. Als Einwirkungsdauer von Kaliumjodid wurden 5 bis 10 Minuten als zweckmäßig erkannt. Bezüglich der Mengen führten wir einige Versuchsreihen durch, die im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie bei der Makrotitration führten. Statt der im Makromaßstab als günstig erwiesenen 2- bis 2,5fachen Menge Brom ist ein größerer Überschuß, etwa die dreifache Menge, zweckmäßig. Für die Titration von 0,1 ml n/10 Bromid-

Bromatlösung ist gerade eine Bürettenfüllung von 0,2 ml Thiosulfat erforderlich. Man kann die Vorlage der Bromid-Bromatlösung statt mit einer zweiten Membranmikrobürette auch mit einer Auswaschpipette nach *Pregl* vornehmen.

Die Destillation der Phenole mit Wasserdampf, heißer Luft und Kohlensäure hat sich im wesentlichen auch im Mikromaßstab als günstig erwiesen.

Destillation von Phenolgemischen ohne störende Beimengungen.

a) 0,1 mg Mischphenol enthaltende Testlösung wurde im starken Kohlensäurestrom auf einen Destillationsrückstand von 1 ml abdestilliert. Im Destillat wurden nachgewiesen: 0,091 mg Phenole; im Destillationsrückstand verblieben: 0,012 mg Phenole; das sind zusammen 0,103 mg Phenole.

b) Versuchsbedingungen wie oben, abdestilliert auf einen Destillationsrückstand von ungefähr 0,4 bis 0,5 ml. Im Destillat wurden nachgewiesen: 0,101 mg Phenole; der Destillationsrückstand war vollkommen frei von Phenolen.

Destillation von Phenolgemischen bei Gegenwart die Titration beeinflussender Stoffe.

Für diese Versuchsreihe wurde eine Standardlösung hergestellt, die in 1 ml 0,1 mg Mischphenole (Zusammensetzung s. S. 306) enthielt und durch Thiosulfate, Rhodanide und viel Schwefelwasserstoff verunreinigt war.

2,0 ml dieser Lösung (0,2 mg Phenole) wurden in das Destillationsspitzröhrchen einpipettiert und solange mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit blau gefärbt blieb. Dann wurde nach der angegebenen Arbeitsweise weiterverfahren.

Unter Berücksichtigung der Blindprobe ergab die erste Titration 0,198 mg, die Parallelbestimmung 0,204 mg Phenole gegenüber dem Sollwert von 0,200 mg. Diese Ergebnisse zeigen, daß die die Titration störenden Verbindungen restlos entfernt wurden.

Es wurde auch versucht, den nach dem Abtreiben des Ammoniaks zurückgebliebenen Niederschlag abzuzentrifugieren, um die klare Lösung direkt titrieren zu können. Alle diese Versuche schlugen fehl, da der entstandene Niederschlag die Phenole adsorbierte. Nur die Destillation führte zu einwandfreien Ergebnissen.

Die nichtflüchtigen Phenole können aus dem Destillationsrückstand durch Ausschütteln mit Äther unter Zuhilfenahme des „Storchenschnabels“[15] extrahiert und durch Auswägung bestimmt werden. In der Regel pflegt man auf deren Bestimmung zu verzichten, da sie gegenüber den flüchtigen Phenolen in Abwässern in geringeren Mengen vorkommen.

Zusammenfassung.

Es wird eine nach dem Verfahren von *Klempt* und *Ritter* entwickelte Mikromethodik bekanntgegeben, die für die Bestimmung der flüchtigen Phenole in Abwässern gut geeignet ist. Eine Reihe von makrochemischen Untersuchungen war zur Ausarbeitung dieser Methodik erforderlich. Es wurde besonders der Einfluß der Konzentration der Phenollösungen, des Bromüberschusses, der Einwirkungszeit des Kaliumjodids näher studiert, wobei sich ergab, daß Tribromsubstitution bei Konzentrationen unter

0,8% Phenol bereits nach nur 15 Minuten währender Bromeinwirkung erreicht wird, gegenüber 60 Minuten beim Makroverfahren. Ein dreifacher Bromüberschuß erwies sich als optimal, während bei der Makromethode ein 2- bis 2,5facher Überschuß erforderlich ist. Das durchschnittliche Molekulargewicht der gesamten wasserdampfflüchtigen Phenole wurde durch Versuche festgestellt und die für die Einheitsbestimmung angegebenen Faktoren als zulässig erkannt. Die Entfernung der die Titration beeinflussenden Stoffe erfolgt am besten mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung. Für die Destillation der flüchtigen Phenole, die mit Kohlendioxyd ausgetrieben werden, hat sich eine Mikrodestillationsapparatur als geeignet erwiesen, die sich schon für eine Reihe anderer Fälle bewährt hat.

Summary.

A micromethod, developed from the procedure of *Klempt* and *Ritter*, is announced for the determination of phenols in sewages. A series of macrochemical studies were required for the development of this method. In particular, the influence of the concentration of the phenol solutions, the bromine excess, the reaction period of the potassium iodide were given special attention. It was found that tribromo substitution was attained after no more than 15 minutes with phenol concentrations below 0.8%, as opposed to 60 minutes in the macromethod. A threefold excess of bromine was found to be optimal, whereas in the macromethod a 2–2.5 excess is required. The mean molecular weight of the total steam-volatile phenols was determined by experiments and the stated factors were recognized as allowable for the standard determination. The materials interfering with the titration are best removed by means of ammoniacal copper sulfate. The volatile phenols are carried over with a current of carbon dioxide in the distillation. A micro distillation apparatus that has proved most suitable for this purpose can be used for a number of other cases also.

Résumé.

On signale une microméthode développée d'après le procédé de *Klempt* et *Ritter* qui s'applique bien au dosage des phénols dans les eaux d'égout. Une série de recherches macrochimiques était nécessaire pour élaborer cette méthode. On a particulièrement étudié l'influence de la concentration des solutions de phénols, de l'excès de brome et du temps d'action de l'iodure de potassium; ceci a montré que la substitution des trois bromes est déjà effectuée au bout de 15 minutes pour des concentrations de phénol inférieures à 0,8% alors que 60 minutes sont nécessaires dans le macroprocédé. On opère au mieux avec un excès de brome de trois fois la quantité nécessaire alors qu'elle est de 2 à 2,5 fois dans la macrométhode. On a établi le poids moléculaire moyen pour tous les phénols entraînables à la vapeur d'eau par des essais et les facteurs donnés pour le dosage de l'ensemble ont été trouvés admissibles. L'élimination des substances gênant le titrage se fait au mieux avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre. Pour la distillation des phénols volatils qui sont entraînés par le gaz carbonique un appareil de microdistillation qui a été éprouvé pour une série d'autres cas convient bien.

Literatur.

[1] *R. Wagner* und *E. John Rusell*, Boden u. Pflanze **1936**, 227.
[2] *W. F. Koppeschaar*, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).
[3] *J. Toth*, Z. analyt. Chem. **25**, 160 (1886).
[4] *K. K. Järvinen*, Z. analyt. Chem. **71**, 108 (1927).
[5] *N. Vaubel*, J. prakt. Chem. **48**, 2, 75 (1893).
[6] *H. Ditz* und *F. Cedivoda*, Z. angew. Chem. **12**, 873, 897 (1899).
[7] *P. Rosin* und *H. Just*, Z. angew. Chem. **42**, 965, 984, 1002 (1929).
[8] *F. Meinecke* und *M. Horn*, in *D'Ans:* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Erg.- Werk, 8. Aufl., 2. Teil, S. 242.
[9] *N. Skirrow*, J. Soc. Chem. Ind. **1908**, 58.
[10] *W. Klempt* und *H. Ritter*, Z. analyt. Chem. **100**, 239 (1935).
[11] *F. Ulrich* und *K. Kather*, Z. angew. Chem. **39**, 229 (1926).
[12] *J. J. Fox* und *A. J. Gange*, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 260 (1920).
[13] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 302 (1943).
[14] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 116 (1943).
[15] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum, Selbstverlag, Graz 1949.

Chemistry Department, The Queen's University of Belfast. Northern Ireland.

A Micromanipulator for Chemical Analysis on the Microgram Scale.

By

T. Brindle and C. L. Wilson.

With 2 figures.

(Received April 15, 1952.)

In chemical work on the microgram scale, as described by various authors[1, 2], operations are observed under a low-power microscope, and solutions are transferred by micropipettes controlled by means of a syringe system and carried on some form of micromanipulator. For some work a microscope fitted with a rotating mechanical stage will permit use of a manipulator with a vertical motion only, adjustment of the tip of the micropipette under the objective of the microscope being by hand, and movement of the vessels relative to the pipette tip then being carried out by appropriate adjustment of the microscope stage. However, for sustained and precise work a more elaborate manipulator is preferable, if not essential.

Considerable experience of work on this scale has shown the main requirements of such a manipulator, which are rather different from those demanded by the various forms of manipulator used in biological work. A suitable manipulator should have most or all of the following properties:

1. There should be a moderate movement in a vertical direction. For this 4 centimeters is more than adequate, since in use with any given microscope only a few millimetres movement is normally required. If the manipulator is to be used with different microscopes a greater difference in level can be dealt with more easily by altering the relative levels of microscope and manipulator.

2. There should be a moderate transverse movement (towards or away from the observer in the horizontal plane). Once again 4 centimeters

will more than suffice. The pipette tip must come under the objective of the microscope, and the only motions required are (*a*) movement from one side of the field of view to the other, and (*b*) compensation for any small deviation of the micropipettes from the true.

3. There must be a very large lateral motion (i. e., from side to side, or at right angles to the transverse motion in the horizontal plane). The pipette tip must come fully up under the objective of the microscope during chemical operations. On the other hand, the pipette should be capable of withdrawal well out of range of the microscope when taking up reagents, washing the pipette, or changing from one pipette to another.

4. Since pipette tips are normally 20–50 μ in diameter, and the microcones used for reactions have a bore of about 1–2 mm, precise and fine control of the pipette motion is necessary in order to bring its tip into the exact relation to the cone which is required. This means a slow-motion control, particularly in the lateral movement of the manipulator.

5. At times the pipette tip is required to enter the cone axially. At other times it is necessary to incline the pipette tip at an angle to the wall of the cone. In any case, it is difficult to set cone and pipette precisely parallel by hand. Some means of providing a few degrees of "tilt" (in the horizontal plane) is all that is normally necessary for this purpose, and $\pm 20°$ is certainly ample.

6. The control operating the final adjustment of the pipette tip and the control which adjusts the flow of liquid in the pipette should be in close proximity to permit constant adjustment of both of these, as nearly simultaneously as possible.

7. The manipulator should be very stable to prevent transmission of vibration to the pipette tip.

Consideration of these requirements will show that while various combinations can be devised to suit most of the requirements, there is one obvious difficulty. If a sufficiently precise control of the lateral motion is introduced throughout the complete length of throw, an inordinate amount of time will be spent in inserting and removing the pipette. This may be overcome by utilising a combination of two lateral movements—a rapid throw which is used for inserting and removing pipettes, and which is provided with some sort of locking device; and a precision motion which permits final adjustment of the pipette tip in relation to the vessel. A 15 cm throw is convenient for the rapid movement, while 4 cm suffices for the precise control.

The authors have designed a micromanipulator which incorporates the requirements described, and which has proved highly satisfactory over a considerable period of use.

The instrument is of brass throughout, and its construction will readily be apparent by reference to the view illustrated (Fig. 1).

A platform (*1*) is moved laterally on a heavy base (*2*) by means of a $^5/_8$ in. diam. pinion operated by control (*A*) and working on a rack of 10 teeth to the inch. Two screws (*3*) are used to lock the platform in any desired position. A $^1/_4$ in. screw (40 threads to the inch) is operated

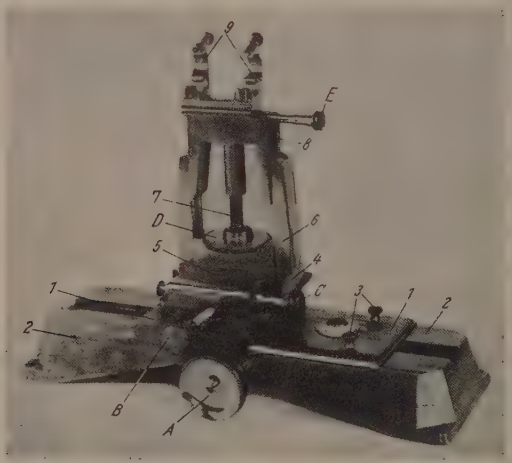

Fig. 1. General view of micromanipulator.

by control (*B*) to propel platform (*4*) transversely. Control (*C*) operates a $^3/_8$ in. worm which acts on a worm wheel (reduction ratio 120:1) on the periphery of the circular platform (*5*) to provide rotation of the complete superstructure (*6*). This superstructure is pinned to (*5*) and rotates independently of (*4*). A $^1/_2$ in. screw (*7*) (40 threads to the inch) is operated by control (*D*) and gives a vertical movement of slide (*8*). This slide carries the precision control for the lateral movement, a $^3/_{16}$ in. screw (40 threads to the inch), which is operated by control (*E*).

Control of liquids in the pipettes is by means of a micrometer operated hypodermic syringe[2]. The syringe is held in position by two hinged clips (*9*) which screw into position, and which are cork-lined to hold the syringe firmly without heavy pressure. This arrangement brings the screw control of the micrometer (*10*) directly over the precision lateral control so that the right hand operates both of these with the minimum of movement (Fig. 2).

The instrument may be screwed down on a wooden base in the correct relation to the microscope, which is clamped on the same base. As con-

structed, however, the manipulator is very stable, and fastening may not be necessary. The wooden base may be mounted on rubber feet to eliminate external vibration.

For continued work it is a decided advantage to retain the rotating mechanical stage of the microscope. In some operations it is preferable to move the pipette tip in relation to the vessel; in others, movement

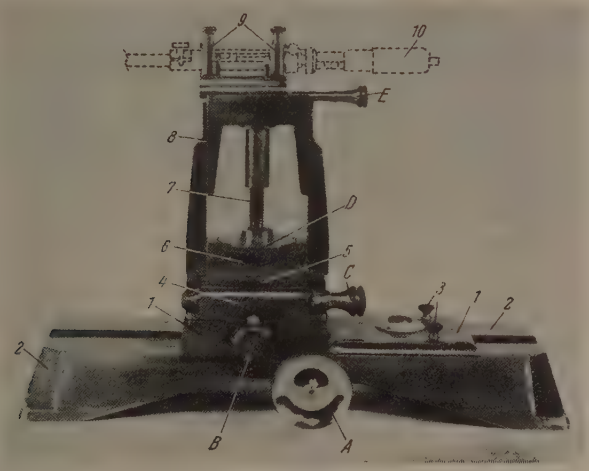

Fig. 2. Manipulator, side view.
----- Approximate position of micrometer hypodermic syringe.

of the vessel in relation to the pipette tip, or simultaneous approach or withdrawal of both may prove to be more successful.

Summary.

A micromanipulator is described which has been specially designed to meet the requirements of chemical work on the microgram scale. The instrument carries a micropipette controlled by a micrometer syringe, and manipulates this in relation to the vessels, which are carried on the rotating mechanical stage of a low-power microscope.

Zusammenfassung.

Ein Mikromanipulator für die speziellen Bedürfnisse der chemischen Untersuchung von Gammamengen wird beschrieben. Das Instrument trägt eine Mikropipette, die mit Hilfe einer Mikrometer-Injektionsbürette kontrolliert wird. Diese Pipette wird mittels des Manipulators in die Reaktionsgefäße eingeführt, die auf dem drehbaren Tisch eines Mikroskopes mit schwacher Vergrößerung angebracht werden.

Résumé.

On décrit un micromanipulateur spécialement destiné à faire face aux besoins du travail chimique à l'échelle du microgramme. L'instrument porte une micropipette controlée par une seringue micrométrique et actionne celle-ci par rapport aux vases qui sont portés par la plateforme tournant mécaniquement d'un microscope de faible puissance.

Bibliography.

[1] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 483 (1937); *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 233 (1940); *A. A. Benedetti-Pichler* and *M. Cefola*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 813 (1942); **15**, 68, 227 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1942. — *B. B. Cunningham* and *L. B. Werner*, in "The Transuranium Elements", Edit. by *G. T. Seaborg, J. J. Katz* and *W. M. Manning*, McGraw-Hill, New York. 1949. p. 51.

[2] *H. M. El-Badry* and *C. L. Wilson*, Royal Inst. of Chem. Monog. **4**, 23 (1950).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Graz, Lack- und Farbenwerke.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. III. Die direkte Titration von Blei*.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 22. April 1952.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe[1] wurde gezeigt, daß man Blei, Quecksilber und Mangan mit Komplexon-III-Maßlösung bestimmen kann, ohne nach *Biedermann* und *Schwarzenbach*[2] mit einem Komplexonüberschuß arbeiten zu müssen, der mit Zinklösung zurückgemessen wird. Man versetzt die schwach saure oder neutrale Probelösung von Mangan mit überschüssigem Magnesiumkomplexon bzw. von Blei und Quecksilber mit Zinkkomplexon und titriert nach Zugabe von Puffer das in äquivalenter Menge frei werdende Magnesium bzw. Zink gegen Eriochromschwarz *T*. *Schwarzenbach* wies nun darauf hin, daß sich Blei und Quecksilber ebenso wie Mangan mit Magnesiumsalz umsetzen müßten**. Dies hätte den Vorteil, im Magnesiumkomplexon eine im Handel erhältliche Substanz (Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) verwenden zu können.

Eine neuerliche Untersuchung des Problems ergab die volle Richtigkeit dieser Behauptung. Der Grund für das Auftreten starker Schwankungen bei den seinerzeitigen Blei- und Quecksilber-Analysen konnte auch gefunden werden. Damals wurde jeweils zu der Lösung eine Spatelspitze festes Magnesiumkomplexon zugegeben. Dies war, auf die vorliegenden geringen Mengen Quecksilber und Blei bezogen, ein beträchtlicher Überschuß. Das hierbei verwendete Magnesiumkomplexon entsprach in seiner Zusammensetzung nicht völlig der Formel, sondern enthielt etwas zuviel Magnesium, was sich durch Zusatz von wenigen Milligrammen

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Für diese private Mitteilung im Rahmen einer anregenden Korrespondenz darf ich Herrn Prof. Dr. *G. Schwarzenbach* (Zürich) auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

der Verbindung zu einer reinblauen Eriochromschwarz-*T*-Lösung und den darauf sofort eintretenden Umschlag nach Rot beweisen ließ. Bei dem hohen Äquivalentgewicht von Blei und Quecksilber verursachte dies naturgemäß Überwerte und wegen der ungenauen Bemessung des Zusatzes auch starke Schwankungen der Resultate. — Hinzu kommt ferner, daß der Umschlag beim Zink wesentlich schärfer ist als beim Magnesium und auch in der Kälte sofort eintritt, was in Anbetracht des hohen Äquivalentgewichtes von Blei und Quecksilber für die Titration sehr kleiner Mengen von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, ist diese Fragestellung zumindest für Blei gegenstandslos geworden, da eine Möglichkeit zur genauen direkten Titration gefunden wurde, ohne daß man vom „Verdrängungsprinzip" Gebrauch machen muß. Die Schwierigkeit der direkten Bleititration bestand ja lediglich darin, daß das Blei bei dem für die Titration nötigen p_H-Wert von 8 bis 10 durch den zugesetzten Ammoniakpuffer als Hydroxyd gefällt wird. Es wurde daher versucht, durch Zugabe von Tartration das Blei komplex in Lösung zu halten und direkt gegen Eriochromschwarz *T* zu titrieren. Diese Versuche hatten vollen Erfolg.

Der Tartratkomplex ist schwächer als der Komplexonkomplex. Er ist auch nicht stark genug, um eine Reaktion zwischen Blei und Indikator zu unterbinden. Die hier bei Zusatz des Farbstoffes auftretende Färbung ist allerdings nicht weinrot wie bei Zink, Magnesium u. a., sondern bläulichviolett. Der Umschlag nach Kornblumenblau ist aber überaus leicht, selbst auf einen winzigen Bruchteil eines Tropfens m/100 Maßlösung, zu erkennen. Die violette Färbung muß vom Blei und kann nicht von verunreinigenden Spuren von anwesendem Calcium oder Magnesium verursacht werden. Sämtliche Lösungen wurden mit Wofatitwasser hergestellt und ebenso wie die Reagenzien mittels der überaus empfindlichen Eriochromschwarz-Reaktion als einwandfrei befunden. Die Herstellung der verwendeten Bleilösung schließt eine Einschleppung von Verunreinigungen aus dem Bleisalz ebenfalls aus.

Reagenzien und Lösungen.

m/100 Komplexon-Lösung: 3,721 g Komplexon III (Dinatriumäthylendiamin-tetraacetat-dihydrat, Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz; das Produkt ist identisch mit dem Trilon B der BASF) werden mit Wofatitwasser zu 1 Liter gelöst.

Weinsäure oder *Seignettesalz* p. a., fest.

Indikator: Eriochromschwarz *T* wird mit Natriumchlorid p. a. im Verhältnis 1:500 innigst verrieben.

Methylrot, 0,01% in Alkohol.

Puffer: Man löst 5,4 g Ammoniumchlorid und 35 ml konz. Ammoniak (25%) mit Wofatitwasser zu 100 ml.

Die Bleilösung, die zu den Versuchen diente, wurde wie folgt bereitet: Bleiacetat wurde in Wasser mit einigen Tropfen Essigsäure klar gelöst und zum Sieden erhitzt. Dann erfolgte Fällung mit verd. Schwefelsäure. Das Bleisulfat wurde mehrmals mit Wofatitwasser dekantierend gewaschen und in einem A_2-Tiegel gesammelt. Nach Trocknen bei 120° wurde von dem Produkt eine Einwaage in einer Weinsäurelösung aufgeschlämmt. Nun wurde unter kräftigem Rühren bis zur vollständigen Auflösung (nötigenfalls unter Erwärmen) Ammoniak zugetropft und auf definiertes Volumen gebracht.

Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure oder neutrale Probelösung wird mit einer Spatelspitze Weinsäure (oder Seignettesalz) versetzt und mit Ammoniak gegen eine Spur Methylrot neutralisiert. Man soll nur eben so viel Indikator nehmen, als zur Erkennung des Umschlages nach Gelb nötig ist. Andernfalls geht später der Umschlag der eigentlichen Titration nach mehr oder weniger stark Grün, was auf das Resultat wenig Einfluß hat, gegebenenfalls aber zu beachten ist. Nun fügt man einige Tropfen Pufferlösung zu, versetzt mit Eriochromschwarz *T* (nicht zuviel Indikator nehmen!) und titriert mit m/100 Komplexonlösung, bis der letzte Rotstich verschwunden ist. Der Umschlag tritt sehr plötzlich ein und ist überaus scharf.

Die in der Tabelle enthaltenen Werte informieren über die Genauigkeit der Bestimmungsmethode. Ein Großteil der angeführten Analysen stammt von einer mit Komplexontitrationen eben erst vertraut gemachten Person, der die vorgelegten Mengen unbekannt waren.

Tabelle.

mg Pb		$\Delta\gamma$	ml m/100 Lösung	
gegeben	gefunden		berechnet	gefunden
0,198	0,199	+ 1	$0{,}095_5$	0,096
0,990	0,991	+ 1	$0{,}477_8$	0,478
1,980	1,978	— 2	$0{,}955_3$	0,955
2,970	2,963	— 7	1,433	1,43
3,960	3,958	— 2	1,911	1,91
5,940	5,947	+ 7	2,867	2,87
9,900	9,905	+ 5	4,778	4,78
19,800	19,790	— 10	9,553	9,55

Blei läßt sich in der angegebenen Art z. B. neben Zink und Kupfer titrieren, wenn diese durch Zugabe von Cyankalium komplex gebunden werden[2]. Dies ermöglicht eine rasche, einfache und genaue Bestimmung von Blei in Zinkweißpigmenten, worüber anderwärts berichtet wird[3].

Abschließend sei noch darauf verwiesen, daß Calcium und Magnesium mittitriert werden, weshalb auf die Reinheit von Wasser und Reagenzien wie auch der verwendeten Glasgefäße besonders zu achten ist[1].

Zusammenfassung.

Es wird über eine einfache Methode berichtet, Blei direkt mit Komplexon zu titrieren. Man versetzt hierzu die Probelösung mit Weinsäure, um eine Hydroxydfällung zu verhindern, puffert auf p_H 8 bis 10 und titriert gegen Eriochromschwarz *T* bis zum Umschlag von Violett nach Kornblumenblau. Dieser ist korrekturfrei und sehr scharf. Trotz seines hohen Äquivalentgewichtes läßt sich Blei auf wenige Mikrogramm genau titrieren. Die Titration von Blei neben Zink, Kupfer, Nickel u. a. ist nach deren Maskierung mit Cyanion möglich.

Summary.

A report is given of a simple method for titrating lead directly with complexon. The sample is treated with tartaric acid to prevent precipitation of hydroxide. The solution is buffered at p_H 8–10, and titrated in the presence of Eriochrome black *T* until the color goes from violet to cornflower blue. The change point requires no corrections. In spite of its high equivalent weight, lead can be accurately titrated within several micrograms. After masking with cyanid, lead can also be titrated in the presence of zinc, nickel, copper etc.

Résumé.

On signale une méthode simple pour le titrage direct du plomb avec complexone. On ajoute à la solution à essayer de l'acide tartrique pour empêcher une précipitation de l'hydroxyde, on tamponne à p_H 8—10 et on titre en présence de noir Eriochrome *T* jusqu'à virage du violet au bleu bleuet. Celui-ci est très net et n'a pas besoin d'être corrigé. Malgré son poids équivalent élevé, on peut titrer le plomb exactement sur quelques microgrammes. Le titrage du plomb en présence du Zinc, du cuivre, du nickel, etc. peut s'effectuer après masquage avec l'ion CN.

Literatur.

[1] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38, 101 (1952).
[2] *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*, Chemia **2**, 56 (1948).
[3] *H. Flaschka*, Fette und Seifen **54**, 267 (1952).

Erzeugnisse von Interesse für den Mikrochemiker*.

(Vereinigte Staaten von Amerika.)

Dri-Film, Desicote. Wenn eine reine Glas- oder Porzellanoberfläche mit Chlorsilan behandelt wird, tritt eine Umsetzung mit der Wasserhaut ein.

$$R_2SiCl_2 + H_2O = R_2Si\begin{matrix}O\\ \\ \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown + 2\,HCl.$$

Die Kieselsäureradikale scheinen an das Silikat des Glases derart chemisch gebunden zu werden, daß eine aus organischen Radikalen bestehende Oberfläche gebildet wird, die weder von Wasser noch von Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln benetzt wird. Wäßrige Lösungen verhalten sich in mit Desicote behandelten Gefäßen wie Quecksilber. Der Meniskus ist eben und das Gefäß kann mit einigem Geschick vollkommen entleert werden, so daß es z. B. keine Schwierigkeit bietet, Maßkolben für Ausguß zu eichen. Mit Desicote behandelte Thermometer oder Glaselektroden brauchen nach dem Herausziehen aus Lösungen kaum gespült zu werden. Der Oberflächenfilm ist sehr beständig und wird nur von alkalischen Lösungen langsam angegriffen. Vorsichtige Behandlung mit Seifenlösung entfernt den Film nicht.

Dieses Verfahren der Oberflächenbehandlung wurde von der General Electric Company, Inc., entwickelt. Chlorsilan kommt entweder als Gas oder als Lösung zur Anwendung. Für den Laboratoriumsgebrauch empfehlen sich Lösungen, die unter der Bezeichnung „Dri-Film SC-87" (hergestellt von General Electric Co.) und „Desicote" (Beckman Instruments, Inc., South Pasadena, Cal.) von Apparatefirmen bezogen werden

* Wir beabsichtigen, von Zeit zu Zeit Berichte dieser Art aus verschiedenen Ländern zu veröffentlichen, um hiermit dem internationalen Erfahrungsaustausch, insbesondere auf experimentellem Gebiet, zu dienen. Anregungen hierzu aus dem Kreis der Leser halten wir für nützlich und erbitten daher ihre Zusendung. Die Schriftleitung.

können. Eine genaue Beschreibung der Anwendung hat *P. T. Gilbert, Jr.*, Science **114**, 637 (1951), angegeben.

Lucite: Methylmethacrylat-Plastik, erzeugt bei E. I. Du Pont de Nemours & Co., ist farblos und klar, mit einer Lichtdurchlässigkeit von 90 bis 92% und neigt nicht zur Verfärbung. Es kann in der Hitze geformt werden und hat die übliche chemische Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Alkohol, Mineralöl und verdünnte Säuren und Alkalien. Es eignet sich zur Herstellung von optischen Teilen, die sonst aus Glas hergestellt werden.

Polyaethylen-Plastik wird in der Hitze geformt und zur Herstellung von Flaschen mit aufschraubbarer Kappe, Waschflaschen, Bechern und Trichtern verwendet, die von Apparatefirmen bezogen werden können. Die Geräte sind milchig weiß, durchscheinend und elastisch. Wegen ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit eignen sie sich zur Aufbewahrung von Quecksilber und ätzenden Flüssigkeiten. Ihre bemerkenswerte chemische Widerstandsfähigkeit empfiehlt sie als Behälter für Flußsäure, alkalische Lösungen, destilliertes Wasser und wäßrige Lösungen, die durch Aufnahme von Bestandteilen des Glases zum Gebrauch ungeeignet würden. Flaschen sind derzeit in Größen von 30 ml bis 3800 ml (1 Gallon) Inhalt erhältlich. Waschflaschen werden dünnwandig erzeugt (120 bis bis 480 ml Inhalt) und nur mit einem Auslaufrohr aus Polyäthylen versehen. Das Ausströmen der Waschflüssigkeit wird durch leichtes Pressen der Flasche reguliert. Es wird angegeben, daß Polyäthylen bei Zimmertemperatur von starken Säuren, Alkalien, Ammoniak und Wasserstoffperoxyd nicht angegriffen wird und daß es auch organischen Lösungsmitteln gegenüber beständig ist.

Teflon: Polytetrafluoraethylen-Plastik, ist vollkommen unlöslich in allen üblichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln und ist bis zu höheren Temperaturen formbeständig. Es ist durchscheinend, von bräunlicher Farbe und ist zur Herstellung kolorimetrischer Kapillaren verwendet worden. Wegen seiner Zähigkeit eignet es sich für Dichtungsringe.

Thermistors: Halbleiter für den elektrischen Strom, die aus Oxydgemischen bestehen und in der Form kleiner Perlen, Stäbchen, Plättchen oder Ringe und von der Konsistenz einer keramischen Masse erhältlich sind. Im Gebiet von —100 bis + 400° C ändert sich die Leitfähigkeit um 3 bis 4,5% pro Grad Celsius. Western Electric Company erzeugt zwei Typen, die für Mikrochemiker von besonderem Interesse sein dürften: Nr. 23 A, in Glas eingeschlossene Perle von 0,015 inch (0,4 mm) Durchmesser mit Zuführungsdrähten an gegenüberliegenden Seiten, und Nr. 27 A mit nebeneinander angebrachten Zuführungsdrähten. Beide Typen haben einen Widerstand von 2000 Ohm bei 25° C (900 Ohm bei 50° C) und können einer Temperatur von 150° C ständig ausgesetzt

werden. *P. D. Zemany* [Analyt. Chemistry **24**, 348 (1952)] hat Thermistor 14 A (Perle am Ende eines Glasstäbchens, 100000 Ohm bei 25° C, Maximaltemperatur 300° C) als Bolometerelement in Schmelzpunktsbestimmungen benützt und konnte auf diese Weise Schmelzpunktsbestimmungen mit einer Präzision von $\pm$ 0,004° C durchführen. Es ist anzunehmen, daß Temperaturdifferenzen mit weit höherer Genauigkeit bestimmt werden könnten. Lieferung erfolgt einige Wochen nach Erhalt der Bestellung. Die folgenden Angaben werden anläßlich Bestellung erbeten: Zweck der Verwendung und Schaltungsskizze mit möglichst genauer Angabe aller Daten von Belang. Für Temperaturmessungen sollten diese Angaben enthalten: Temperaturbereich und Bereich von besonderem Interesse, bevorzugter Widerstand des Thermistors für eine bestimmte Temperatur, Art des umgebenden Mediums (Gas, Flüssigkeit, ob in Bewegung, gerührt oder ruhig), wahrscheinliche Stärke des durch den Thermistor gesendeten Stromes und benötigte Präzision der Messung oder Temperaturkontrolle. Bestellungen für industrielle und kommerzielle Verwertung sind an die Graybar Electric Company, 420 Lexington Avenue, New York 17, N. Y., zu richten. Für Forschungs- und Unterrichtszwecke sind Thermistors zu ermäßigtem Preis erhältlich, und Anfragen sind zu diesem Zwecke an Att. College Relations, Western Electric Company, Inc., 120 Broadway, New York 5, N. Y., zu richten.

A. A. Benedetti-Pichler-New York.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts and other Analytical Chemists.

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, April 2nd, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. Dr. *J. R. Nicholls* was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"*The Determination of Traces of Arsenic in Germanium Dioxide and Tetrachloride*", by *S. T. Payne*.

The determination of arsenic by a direct *Gutzeit* test on materials containing germanium was shown to be unsatisfactory. Reproducible results have been obtained by extracting the arsenic with a chloroform solution of diethylammonium diethyldithiocarbamate after forming an oxalate complex with the germanium, and by completing the analysis by a modified *Gutzeit* test in which the hydrogen is generated electrolytically from a zinc-plated cathode. With a 5-g sample of germanium dioxide or 5 ml of germanium tetrachloride it is possible to determine as little as 0.10 p. p. m. of arsenic in the germanium material.

"*Inorganic Chromatography on Cellulose. Part IX. The Determination of Thorium by Chromatography on Alumina and Cellulose Adsorbents and the Simultaneous Determination of Thorium and Uranium in Minerals and Ores*", by *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

A method was described for the chromatographic separation of thorium from minerals and ores. Its application to the quantitative determination of this element in macro and micro amounts was described. The method can be applied to simple minerals, such as monazite, and to complex materials, such as samarskite and pyrochlor, which are very difficult to analyse by the classical analytical procedures.

The method makes use of alumina as the principal adsorbent. Although thorium nitrate cannot be extracted from a cellulose adsorbent in the presence of phosphate ion by ether containing nitric acid, an extraction can be made from an alumina adsorbent. By the use of cellulose beneath the alumina, thorium nitrate can be extracted free from other ions.

The method has been extended to the chromatographic determination of uranium and thorium in the same sample of material.

"*Inorganic Chromatography on Cellulose. Part X. The Spectrographic Determination of Micro Quantities of Thorium Separated by Chromatography from Minerals and Ores*", by *G. W. J. Kingsbury* and *R. B. F. Temple*, D. Phil.

A simple spectrochemical method was described for the determination of micro quantities of thorium separated by chromatographic methods from small samples of about 1 g of minerals and ores. The extracted thoria is co-precipitated with lanthanum, which forms the matrix and acts as internal standard in the spectrographic analysis.

The spectrochemical procedure alone has a standard deviation of ± 3 per cent and has been operated for ore concentrations between 0.001 and 0.2 per cent of thoria, only 1 g of the original material being used. For concentrations above 0.2 per cent of thoria the amount of ore necessary is considerably reduced.

An Ordinary Meeting of the Society, was held at 7 p. m., on Wednesday, May 7th, 1952, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., F. R. I. C. was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"*A Routine Method for the Analysis of Table Jellies*", by Miss *E. M. Chatt*, B. Sc., F. R. I. C.

A speedy routine method for the analysis of table jellies was presented, together with analytical data forming the basis of equations used to calculate the percentages of sucrose, invert sugar and glucose from the optical rotation and reducing power of clarified solutions.

"*The Determination of Oxalates in Fresh Plant Material*", by *C. J. L. Baker*, A. R. I. C.

A method was described for the determination of total oxalates in plants by extraction with hydrochloric acid, precipitation of calcium oxalate from the deproteinised extract and determination by titration with potassium permanganate. Soluble oxalates are determined in a similar manner in an aqueous extract. The later stages are performed on a semi-micro scale and a number of determinations can be conveniently carried out simultaneously. The method is designed for use with fresh green plants, as loss of oxalate is found to occur on drying, but it can be applied to dry materials.

"*The Determination of Small Quantities of Ammonium Di- or Triethanolamine Alginate in Rayon-Finishing Solutions and on Rayon Yarn*", by *E. G. Brown*, A. M. C. T., F. R. I. C., and *T. J. Hayes*.

A method was presented for the absorptiometric determination of small concentrations of ammonium diethanolamine alginate or ammonium triethanolamine alginate in rayon-finishing liquids and on rayon yarn. The method is also applicable to sodium alginate solutions. It is based on the hydrolysis of alginic acid to furfural and subsequent reaction with Bials's reagent to give a greenish-blue colour, the absorption of which is measured on a suitable instrument, such as the *Spekker* absorptiometer. Alginic acid in concentrations up to 0.8 g per litre can be measured with satisfactory precision. A method for the extraction of alginates from rayon yarn was described.

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 7 p. m. on Friday, May 2nd, 1952, in the North British Hotel, Princes Street, Edinburgh. Mr. *H. C. Moir* presided and forty-two members and friends were present.

A lecture entitled "*Chemistry and the Law*" was given by *J. K. McLellan*, M. A., B. Sc., A. R. I. C. The lecture was illustrated by lantern slides and exhibits, and a discussion followed.

Biological Methods Group.

A Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 6.30 p. m. on Friday, March 14th, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. Dr. *H. O. J. Collier* was in the Chair and 25 other members and guests were present.

The following papers were presented and discussed:

"*The Measurement of Prothrombin in the Control of Anticoagulant Therapy with Tromexan*", by Dr. *Rosemary Biggs*.

"*The Assay of Heparin, Protamine and Russel Viper Venom*", by Mr. *V. J. Birkinshaw* and Mr. *K. L. Smith*.

Physical Methods Group.

The Thirty-sixth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 6.30 p. m. on Tuesday, April 8th, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The meeting was organised by the Polarographic Discussion Panel.

Dr. *Lindsay* was in the Chair and about forty-eight members and visitors were present. The following papers were presented:

"*The Measurement of Diffusion Current with Special Reference to the Tinsley Pen-recording Polarograph*", by *W. Furness*, B. Sc., F. R. I. C.

The *Tinsley* polarograph (model V 3211) may be used with capacitance damping to record the average diffusion current during the life of successive mercury drops; alternatively it may be employed undamped to trace approximately the instantaneous values of diffusion current at maximum drop size. In the first case precision depends upon the time constant of the pen-recorder circuit, and accuracy is limited by the quality of the electrolytic condensers. In the second case, for a given drop rate, the peak values traced by the pen-recorder depend mainly upon the viscosity of the dash-pot oil. Some limitations and advantages of the two methods in practical polarographic analysis were briefly discussed, and an oil of suitable viscosity was suggested.

The relationship of the peak values, as recorded under various conditions, to the corresponding values for the average diffusion current has been investigated with the aid of a silver voltameter. For several electro-reducible

substances in specified supporting electrolytes the ratio of the average diffusion current to the instantaneous current at maximum drop size differs significantly from the fraction 6/7 derived theoretically by *Ilcovič*; moreover, the observed values of the ratio vary from one electro-reducible substance to another, dimishing with increasing values of the diffusion coefficient. The extent of the variation is greater than would have been predicted from the recent equation of *Lingane* and *Loveridge*, but the change is in the expected direction.

"*Hypochlorites and the Dropping Mercury Electrode*", by *E. N. Jenkins*, M. Sc., A. R. I. C.

Although the dropping mercury electrode might not appear promising for use in oxidising media, perfectly reproducible results are obtained with diluted commercial hypochlorite solutions—a fact of analytical value. A free mercury surface is instantly attacked by hypochlorites, but this nett reaction may be interpreted electrochemically, and then explains the observed double anodic-cathodic polarographic waves.

"*The Polarographic Determination of Tellurium in Selenium*", by *G. H. Osborn*, F. R. I. C., *A. M. Inst*, M. M., and *J. G. C. Cobb*.

The presence of small quantities of tellurium in the selenium used in rectifiers is very harmful and the determination by normal chemical methods of the amounts present is difficult. A polarographic method was suggested by *Schwaer* and *Suchy*, but this has not been found satisfactory in practice. A method has now been developed which will determine accurately tellurium contents between 100 parts per million and 5 per cent in selenium metal.

Microchemistry Group.

A Joint Meeting of the Microchemistry Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists with the Bristol and District Sections of the Chemical Society, the Royal Institute of Chemistry and the Society of Chemical Industry was held on Wednesday, April 23rd, 1952.

During the afternoon, well-attended visits were made to the chocolate and cocoa works of Messrs. J. S. Fry and Sons, Ltd., at Somerdale, and the University of Bristol Agricultural and Horticultural Research Station at Long Ashton.

Following tea at the above establishments, the respective parties of visitors were taken on a motor coach tour of the places of interest in and around Bristol.

At a scientific meeting held in the evening in the lecture theatre of the Chemical Department of Bristol University, a paper entitled "*The Use of Cylinder Oxygen in the Organic Micro-determination of Nitrogen*", by *H. Swift* and *E. S. Morton*, was read by Mr. *Swift*. This was followed by an open discussion on "*Standard Substances for Organic Micro-analysis*", which was introduced by Mr. *G. H. Osborn* and in which representatives of users and manufacturers participated.

The Analytical Section of the International Union of Pure and Applied Chemistry.

At the close of the September 1951 meeting of the International Union of Pure and Applied Chemistry in New York, the Analytical Section officially came into being. After a period of some four years of effort, originating at the London meeting in 1947, punctuated by meetings in Amsterdam in 1949 and at Graz in 1950, a provisional Section Committee formed at Amsterdam worked with the Paris headquarters of the Union, and formulated Rules for the Section. These were submitted to the Section membership and adopted at New York. At the same time the existence of Sections within the Union became official. It is interesting to analytical chemists to know that their Section meeting in New York was the first official Section meeting under Union auspices.

The Analytical Section is composed of a Section Committee, a group of Commissions working on problems of general interest to analytical chemists and Subcommissions working under Commission auspices. The officers of the Section, elected at the meeting in New York are: President *C. J. van Nieuwenburg* (Delft) 1951–53, Vice-President *I. M. Kolthoff* (Minneapolis 1951–53, Vice-President *P. E. Wenger* (Geneva) 1951–55, and Secretary *S. E. Q. Ashley* (Pittsfield) 1951–55. They constitute the Executive Committee. The Section Committee, which is made up of the following membership, is responsible for the general conduct of Section activities.

The Officers of the Section: The President, Secretary and Treasurer of the Union. *F. E. Beamish* (Toronto) 1951–1953, *G. Charlot* (Paris) 1951–1953, *R. C. Chirnside* (London) 1951–1955, *F. Feigl* (Rio de Janeiro) 1951–1955, *J. Gillis* (Ghent) 1951–1953, *J. I. Hoffman* (Washington) 1951–1955.

The Commissions which at present are carrying on the work of the Section are as follows:

Commission on Analytical Reactions: R. Belcher (Birmingham), *F. Burriel-Martí* (Madrid), *N. D. Cheronis* (Brooklyn), *C. Duval*, Secretary (Paris), *J. Gillis*, Chairman (Ghent), *A. Okáč* (Brno), *P. Rây* (Calcutta), *M. Servigne* (Paris), *P. W. West* (Baton Rouge), *J. H. Yoe* (Charlottesville).

Commission on Microtechniques: E. Abrahamczik (Ludwigshafen am Rhein), *A. A. Benedetti-Pichler* (Flushing, N. Y.), *P. L. Kirk*, Vice-chairman (Berkeley), *H. Lieb* (Graz), *H. Malissa*, Secretary (Graz), *P. E. Wenger* (Geneva), *C. L. Wilson* (Belfast), *M. K. Zacherl*, Chairman (Vienna), *W. Zimmermann* (Melbourne).

Commission on Physico-Chemical Data of Analytical Interest: R. G. Bates (Washington), *W. R. Brode* (Washington), *G. Charlot* (Paris), *G. Duyckaerts* (Liège), *I. M. Kolthoff*, Chairman (Minneapolis), *H. A. Laitinen*, Secretary (Urbana), *G. Schwarzenbach* (Zürich), *L. G. Sillén* (Stockholm).

Commission on Terminology and Expression of Analytical Results: D. H. Dodd (Thorncliffe near Sheffield), *R. J. Forbes*, Chairman/Secretary (Amsterdam) *R. Gauguin* (Paris), *F. D. Tuemmler* (Emeryville), *G. T. Werninont* (New York).

The Commission on Analytical Reactions has been in existence since 1934 and has issued the following publications:

Tables of Reagents for Inorganic Analysis. First Reports of the "International Committee on new Analytical Reactions and Reagents" of the

"Union Internationale de Chimie". Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., 1938.

Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Deuxième Rapport. Rédacteur: *P. E. Wenger* et *R. Duckert*, Bâle, Wepf et Cie, 1945.

Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, Second Report of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry. *P. E. Wenger* and *R. Duckert*, editors. New York, London, Amsterdam, Brussels: Elsevier Publishing Co., Inc., 1948.

Tables of Reagents for Inorganic Analysis. Third Report of the "International Committee on new Analytical Reactions and Reagents" of the "Union Internationale de Chimie". *Cl. Duval*, editor. Paris: Librairie Istra, 1948.

Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale. Recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (1937–1947). *P. E. Wenger* and *Y. Rusconi*, editors. Paris, Société d'Edition d'Enseignement Supérieur, 1950.

The Commission on Microtechniques was formally established at the meeting in Graz. It has begun to study the better organization of analytical literature, certain questions of standardization of microchemical apparatus and the organization of international meetings on microchemistry.

The Commission on Physico-Chemical Data of Analytical Interest has divided its work among several Subcommissions concerned with the following:

Subcommission on Polarographic Data: J. Heyrovský (Prague), *H. A. Laitinen*, Chairman (Urbana), *G. Semerano* (Padova), *J. K. Taylor* (Washington), *S. Wawzonek* (Iowa City).

Subcommission on Emission Spectrography: W. R. Brode, Chairman (Washington,) *J. R. Churchill* (New Kensington), *A. Gatterer* (Castel Gondolfo) *J. Gillis* (Ghent), *B. F. Scribner* (Washington).

Subcommission on Absorption Spectrography: *W. R. Brode* (Washington), *G. Duyckaerts*, Chairman (Liège), *J. Lecomte* (Paris), *M. G. Mellon* (Lafayette), *A. C. Menzies* (London).

Subcommission on Potentiometric Data: R. G. Bates, Chairman (Washington), *H. T. S. Britton* (Exeter), *N. H. Furman* (Princeton), *L. G. Sillén* (Stockholm).

Subcommission on Oxidation-Reduction Potentials: R. G. Bates (Washington), *G. Charlot*, Chairman (Paris), *H. A. Laitinen* (Urbana), *M. Pourbaix* (Brussels), *L. G. Sillén* (Stockholm), *P. Souchay* (Paris), *E. R. Swift* (Pasadena).

Subcommission on Stability Constants of Complexes: J. Bjerrum (Copenhagen), *D. N. Hume* (Cambridge), *G. Schwarzenbach*, Chairman (Zürich).

Subcommission on *Solubility Data: W. Feitknecht* (Bern), *I. Leden* (Göteborg), *A. Ringbom* (Åbo), *L. G. Sillén*, Chairman (Stockholm).

It is the intention of this Commission to sponsor the publication of critically selected values of constants and numerical data of importance to the work of analytical chemists, and to provide analytical chemists with authoritative data and consistent conventions for reporting results.

The Commission on Terminology and Expression of Analytical Results has begun the study of the format of analytical methods, symbols and units for expressing analytical results, the definition of terms relating to sampling,

precision and accuracy, quality control, design of experiments and so on. A glossary of terms with equivalents in various languages is also under consideration.

Cooperative efforts will also be undertaken, for instance, in connection with the development of test methods for evaluating chemical reagents, for the proper use of symbols and other terminology, on spectrographic data and so on.

An important function of the Section's activity is the coordination of international meetings and Congresses on subjects of interest to analytical chemists. Without such coordination, there is danger that Congresses may overlap in interest, become too frequent, or may not obtain general support. Effective coordination can greatly reduce travel for those interested in attending, and can assist in procuring the neccessary financial support for an effort of this kind.

The next meeting of the Section, its Section Committee and the Commission will take place in Oxford, England, at the time of the Congress on Analytical Chemistry.

No program has yet been formulated for the publication of Commission findings, although the five books mentioned above have appeared as a result of the work of the members of the Commission on Analytical Reactions.

Suggestions for other fields of activity may be submitted to the Analytical Section by writing to the Secretary at 100 Woodlawn Avenue, Pittsfield, Mass., USA. These suggestions will receive the careful attention of the Section Committee which has broad geographical representation and determines policy for the Section. *S. E. Q. Ashley*, Secretary.

Buchbesprechungen.

H. Gysel: **Prozenttabellen organischer Verbindungen.** XXII, 637 S. Basel: Verlag Birkhäuser. 1951. Geb. sfr. 125,—.

Ein Meer von Zahlen stellt diese Sammlung der Prozentgehalte organischer Verbindungen vor, welche C, H, O (S) und N enthalten. *Gysel* füllt damit eine schon lang empfundene Lücke des neueren chemischen Schrifttums aus. Der Wert des ausgezeichnet ausgestatteten Bandes, der nur vier Seiten Text enthält, hängt entscheidend von drei Fragen ab, und zwar: 1. Vollständigkeit; 2. Zweckmäßigkeit der Anordnung und 3. Verläßlichkeit der dargebotenen Werte.

Bei der Auswahl der Formeln ist der Verfasser davon ausgegangen, möglichst alle bisher analysierten Verbindungen aufzunehmen. Neben kompakten Blocks von Bruttoformeln, die je nach Bedürfnis bis C_{32} oder C_{36}, ja C_{50} und C_{52} reichen, sind dann noch weniger umfangreiche Wertegruppen und auch einzelstehende Formeln, z. B. $C_{31}H_{14}O_8N_4$, vorhanden. Gerade über solche sporadische Formeln läßt sich streiten: für die Zukunft wird man sie kaum suchen, für die Vergangenheit kommt ihre Aufnahme zu spät.

Die Anordnung ist die der *Richter*schen Formelregister; sie gestattet ein müheloses Auffinden der zu jeder gewählten Formel gehörigen Prozentzahlen, auch des Sauerstoffs. Leider wurde übersehen, daß der Analytiker oft umgekehrt die mit seinen experimentell bestimmten Zahlen verträglichen Bruttoformeln aufsuchen will; es ist sehr bedauerlich, daß für diese wichtige Fragestellung das riesige Zahlenmaterial (70000 Formeln) infolge der — eben für einen anderen Zweck erdachten — Anordnung, die hier aber zweckwidrig ist, nicht ausgewertet werden kann.

Beim bloßen Blättern fällt die Bruttoformel $C_{18}H_{23}O_7N_8$ auf, die dem Gesetz der paaren Atomzahlen (*Kekulé* 1858) widerspricht; die Nachrechnung zeigt, daß hier nicht etwa $C_{18}H_{23}O_7N_7$ (diese Formel ist gar nicht aufgenommen) gemeint ist. Da Referent über eine wohlgeordnete Sammlung von Prozentzahlen verfügt, konnten leicht etwa 1000 Stichproben gemacht werden, die weitere Fehler aufdeckten. Nachdenklich stimmt auch, daß z. B. auf S. 616 gleich drei Druckfehler stehengeblieben sind, daß als Atomgewicht des Wasserstoffs bald 1,008, bald 1,0080 angegeben wird usw. Bei der Berechnung, besonders der Molekelgewichte, wurde bei den Abrundungen recht willkürlich verfahren, auffallend z. B. bei $C_7H_{11}O_6N$ und $C_{21}H_{37}O_6N$. Deshalb dürfte die angestrebte Genauigkeit auch dort, wo keine ausgesprochenen Fehler vorliegen, nicht überall erreicht sein.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß diese wenigen Stichproben zufällig alle Fehler des unübersichtlichen Materials erfaßt haben; jedenfalls wird es sich empfehlen, bei Unstimmigkeiten die Werte der Tabellen doch nachzurechnen — und gerade dies sollte durch das Erscheinen des Werkes unnötig gemacht werden.

Einige Hilfstafeln sind als Anhang angeordnet; hier hätte noch mancher weitere Wunsch erfüllt werden können. Nicht recht klar ist, was der Leser

mit dem Gewicht von N_{20} anfangen soll, während z. B. nicht mehr als F_3, P_3, Cl_{10} und Br_8 vorgesehen ist. Bei den Vielfachen von Atomgruppen vermißt man die (CH_2)-Gruppe. Auch hier sollte man aber vielleicht über die Auswahl besser nicht diskutieren; sie wird immer subjektiv beeinflußt sein.

F. Kuffner-Wien.

G. F. Hüttig: **Anorganische Chemie.** (Winters Studienführer.) Mit 10 Abb., VII, 211 S. Heidelberg: Verlag Carl Winter. 1948. DM 6,—.

Das kleine Werk aus der Reihe von Winters Studienführern führt den Anfänger wirklich allmählich auf dem Wege über die geschichtliche Entwicklung chemischer Vorstellungen zu den chemischen Atomgewichten, den klassischen Strukturformeln und den Gasgesetzen. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Prinzipien werden trotz Verzichtes auf Mathematik verständlich dargestellt. Aus dem Periodensystem der Elemente und den Erscheinungen der natürlichen und der künstlichen Radioaktivität werden Atom- und Molekülbau abgeleitet. Auch auf den Feinbau der Kristalle und die Kolloidchemie wird kurz eingegangen. Dieser allgemeine Teil umfaßt 156 Seiten.

Auf weiteren 36 Seiten wird in gedrängtester Kürze ein Überblick über die Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems gegeben, was nur dadurch möglich ist, daß das Hauptgewicht auf einen Vergleich der Eigenschaften der einzelnen Elemente jeder dieser Gruppen gelegt wird.

Aus der Erfahrung jahrzehntelangen Hochschulunterrichtes geschöpft sind schließlich (6 Seiten) die Ratschläge für die Studierenden der Chemie hinsichtlich der Einteilung ihres Studiums im Hauptfach und in den Nebenfächern. Eindringlichst wird den jungen angehenden Chemikern die Bedeutung der einzelnen Vorlesungen vor Augen geführt. Man müßte aufrichtig wünschen, daß wirklich alle diese Ratschläge befolgt würden —, und schon aus diesem Grunde sollte man die Lektüre dieses Büchleins eines Altmeisters der anorganischen und physikalischen Chemie jedem Anfänger-Chemiker zur Pflicht machen können!

Die letzten 5 Seiten enthalten eine reichliche Auswahl empfohlener Lehr- und Handbücher der anorganischen und analytischen Chemie, teilweise mit kurzer Charakterisierung ihres Inhaltes. Sie beantworten damit die vonseiten der Studierenden immer wieder gestellte Frage nach brauchbaren Lehrbüchern.

*Hüttig*s Büchlein erreicht in der Tat seinen bescheidenen Anspruch, ein „Studienführer" zu sein, voll und ganz. *F. Hecht*-Wien.

G. Milazzo: **Elektrochemie.** Theoretische Grundlagen und Anwendungen. Neubearbeitung der ersten italienischen Auflage. Ins Deutsche übertragen von Dr. *W. Schwabl*, Wien. Mit 108 Textabbildungen. XIII, 419 S. Wien: Springer-Verlag. 1952. Geb. S 180,—, DM 36,—, sfr. 37,40, $ 8,60, £ 3/1/6.

Mit der Herausgabe einer vollständig überarbeiteten und vorbildlich ausgestatteten deutschen Ausgabe des Lehrbuches der Elektrochemie des römischen Physikochemikers Prof. *Giulio Milazzo* hat sich der Springer-Verlag in Wien ohne Zweifel ein großes Verdienst erworben und auch vom verlegerischen Standpunkt aus dürfte das Buch von *Milazzo* ein guter Griff gewesen sein; ein Buch in der Art dieses Werkes hat bisher in der Literatur tatsächlich gefehlt, und es ist anzunehmen, daß der Kreis der Interessenten für dieses ganz ausgezeichnete, übersichtlich aufgebaute und sehr inhaltsreiche Werk

groß sein wird. *Milazzo* hat es, offenbar angesichts der meist mehr oder weniger spezialisierten oder handbuchartig kompendiösen Buchliteratur, in dem vorliegenden schlanken Band unternommen, das ganze große Gebiet der Elektrochemie unter Beschränkung auf das Wesentlichste, jedoch in umfassender Beleuchtung wirklich aller ihrer einzelnen Sondergebiete zur Darstellung zu bringen. Es ist erstaunlich, daß sich *Milazzos* Elektrochemie sowohl als Lehrbuch für den Studierenden eignet, das den logischen Aufbau des gesamten Wissensgebietes aufzeigt und die Zusammenhänge mit anderen Disziplinen, etwa mit der Thermodynamik oder der Physik kurz und einleuchtend herstellt, als auch als eine Art Taschenbuch für den Praktiker, der durch die sehr zahlreichen und übersichtlichen Tabellen, etwa die ausführliche Zusammenstellung von Redoxspannungsreihen oder von typischen Daten gebräuchlicher Galvanostegiebäder, eine wichtige Unterstützung seiner Arbeiten finden wird. *Milazzos* Elektrochemie, eine Art Mehrzweckgerät unter den Büchern, wendet sich sowohl an den nach reiner Erkenntnis strebenden Forscher, etwa mit der systematischen Entwicklung der Theorie der elektrochemischen Potentiale, als auch an den Technologen, wenn beispielsweise über die in technischen Elektrolysen verwendeten Behälter oder über die Vor- und Nachteile von monopolaren und von bipolaren Zellenschaltungen gehandelt wird; die elektrochemische Analyse in ihren verschiedenen Anwendungsformen, also die Konduktometrie, die Potentiometrie nebst p_H-Messung, die Amperometrie, die Polarographie usw. wird ebenso behandelt wie etwa die Elektrochemie der Kolloide, die Theorie der kolloiden Ladungen, die Membrangleichgewichte und die technischen Anwendungen der Elektrosmose bzw. Elektrokinese. Der Stoff ist straff und in übersichtlicher Weise in zwölf für sich abgeschlossene und einzeln lesbare Kapitel gegliedert, an deren Ende jeweils Buchliteratur für eine weitere Vertiefung in den zur Darstellung gebrachten Gegenstand zusammengestellt wird. In einem einführenden Kapitel werden zunächst die Grundbegriffe der Thermodynamik, auf denen das ganze Werk in strengen Ableitungen aufgebaut ist, und der physikalischen Systematik der Elektrizität dargelegt; daran schließen Kapitel über Elektrolyttheorie, über elektrochemische Potentiale und über die Elektrolysevorgänge an. Auf diesem ausführlichen theoretischen Unterbau wird nunmehr die angewandte Elektrochemie zur Darstellung gebracht, wiederum eingeleitet durch ein allgemeingehaltenes Kapitel über elektrochemische Betriebsanlagen, an das dann je ein Abschnitt über die auch Galvanotechnik und Korrosion umfassende Elektrochemie wäßriger Lösungen, über nichtmetallurgische elektrochemische Prozesse wie Chloralkalielektrolysen oder die Fabrikation der Perverbindungen, über Schmelzflußelektrolysen und über elektrochemische Reaktionen in Gasen anschließen, und auch der wichtigen Industrie der Batterien und Akkumulatoren wird in einem eigenen Kapitel ausführlich gedacht. Es ist klar, daß es nicht möglich war, den riesigen Stoff auch nur einigermaßen vollständig zu bringen, und hier mag man das eine oder andere vielleicht nur ungern vermissen; insbesondere auf dem Gebiet der elektrochemischen Technologie fehlen manche Verfahren, die in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gebracht haben und weitere Fortschritte versprechen, etwa die großtechnisch geübte Herstellung von Acetylen aus Methan mittels Lichtbogen im Hülser-Verfahren oder die Elektrometallurgie des Mangans, die heute wichtig genug erscheint, um vor kurzem durch *R. Springer*, Leipzig, in einem eigenen Buch behandelt worden zu sein. Auch sonst mag man vielleicht in manchen Punkten anderer Ansicht sein als der Autor; wenn dieser beispielsweise den *Nernst*schen Lösungsdruck, der immerhin den Anlaß zur Aufstellung des immer noch

wichtigsten mathematischen Ausdrucks der Elektrochemie, der *Nernst*schen Potentialformel, gegeben hat, in üblicher Weise als überholt abtut, so dürfte seine Definition der Voltapotentiale als eine Folge der ungleichen Energiebeträge, die für den Austritt der Elektronen aus den einzelnen Metalloberflächen aufgewendet werden müssen, nicht weniger verschwommen sein als die Vorstellung vom Lösungsdruck der Metalle. Solche Einwendungen vermögen aber den Wert der Neuerscheinung gewiß nicht zu mindern. Die Durcharbeitung des Buches von *Milazzo* wird sowohl für den studierenden Neuling als auch für den erfahrenen und gereiften Spezialisten Genuß und Gewinn bringen und es ist sehr wohl möglich, daß das äußerst brauchbare Werk schließlich einmal den Ehrentitel „der Milazzo" erhalten und eine ähnlich weite Verbreitung finden wird wie seinerzeit etwa „der" Ost, Treadwell oder Holleman. *H. Hohn*-Wien.

Frank Schneider: **Qualitative Organic Microanalysis.** 2. Aufl. Mit 136 Abb., V, 218 S. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1947. $ 3,75.

Das vorliegende Werk über die qualitative organische Mikroanalyse ist eine sinnvolle und notwendige Ergänzung zur quantitativen Mikroanalyse und dient vor allem zum Gebrauch für den praktisch arbeitenden Chemiker. Mit großer Sorgfalt und Mühe sind insbesondere die Kapitel über Probenvorbereitung, Bestimmung der physikalischen Konstanten und der Löslichkeit bearbeitet. Zur Identifizierung organischer Verbindungen schließt sich der Autor dem Schema von *Mulliken-Huntress* an, wonach diese Stoffe auf Grund ihrer elementaren Zusammensetzung in Verbindungen 1., 2. und höherer Ordnung eingeteilt werden. Dann erst werden auf Grund von „Klassifikations-Nachweisen" weitere Aussagen gemacht, ob es sich um Aldehyde, Kohlenhydrate, organische Säuren usw. handelt. Die endgültige Identifizierung wird dann unter Heranziehung der Schmelz- und Siedepunktsbestimmung, von Tüpfelreaktionen usw. durchgeführt. Die Verbindungen 2. Ordnung (außer C, H und O auch noch N enthaltend) werden zuerst nach ihrer Farbe in zwei Untergruppen geteilt und dann auf Grund einer Alkalititration in drei weitere Gruppen zerlegt, z. B. Aminosäuren, Nitrate usw. Zu den Verbindungen höherer Ordnung zählen die Halogen und Schwefel enthaltenden Substanzen. Die einzelnen Nachweise und die dazu benötigten Reagenzien, in der Mehrzahl vom Autor und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet, sind sehr gut beschrieben und dürften eine große Arbeitssicherheit aufweisen.

Der im Vorwort ausgeführte Gedanke, daß es sich hier um einen Führer durch die Arbeitsmethoden zur Identifizierung organischer Verbindungen handelt, ist in hohem Maße verwirklicht. Für die 3. Auflage, deren Erscheinen wir bald wünschen, wäre vielleicht eine Überarbeitung des Bildmaterials und eine gewisse Beschränkung der Literaturzitate empfehlenswert.

H. Malissa-Graz.

Diesem Heft liegen zwei Exemplare eines Informationsblattes der Kommission für mikrochemische Methoden (IUPAC) bei, um deren Ausfüllung und Rücksendung an die angegebene Adresse gebeten wird.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.